

ZUM MECHANISMUS DER RINGÖFFNUNG IN
TRICYCLO[3.2.0.0^{2,4}]HEPTANSYSTEMEN UND IN
POLYCYCLISCHEN BICYCLO[1.1.0] BUTANDERIVATEN

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
BERND MUSKULUS
aus Herne 2
(Wanne-Eickel)

Bochum 1983



Digitized by the Internet Archive
in 2026

ZUM MECHANISMUS DER RINGÖFFNUNG IN
TRICYCLO[3.2.0.0^{2,4}]HEPTANSYSTEMEN UND IN
POLYCYCLISCHEN BICYCLO[1.1.0]BUTANDERIVATEN

D i s s e r t a t i o n
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Bernd Muskulus
aus Herne 2
(Wanne-Eickel)

Bochum 1983



Referent: Prof. Dr. F.-G. Klärner

Korreferent: Prof. Dr. W. Kirmse

Tag der mündl. Prüfung: 17. Februar 1983

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1979 bis September 1982 am Lehrstuhl für Organische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. F.-G. Klärner, danke ich für die Stellung des Themas dieser Arbeit, für die stets gewährte Unterstützung bei der Durchführung und anregende Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. W.R. Roth danke ich für die großzügige Unterstützung mit Institutsmitteln.

Meinen Eltern

in

Dankbarkeit

und für

Pia

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	
2. Durchführung der Arbeit	5
2.1. Thermisches Verhalten von anti-Tricyclo (3.2.0.0 ^{2,4})heptan <u>9</u>	5
2.1.1. Einführung in die Problematik	5
2.1.2. Darstellung von anti-Tricyclo(3.2.0.0 ^{2,4}) heptan <u>9</u>	9
2.1.3. Thermolyse von anti-Tricyclo(3.2.0.0 ^{2,4}) heptan <u>9</u>	11
2.1.4. Thermolyse von anti-Tricyclus <u>9</u> in Gegen- wart von Furan, Darstellung der Addukte <u>34</u> u. <u>35</u>	12
2.1.5. Darstellung des Furanadduktes <u>36</u>	15
2.1.6. Unabhängiger Nachweis von cis,trans- Cycloheptadien <u>40</u>	18
2.1.7. Kinetik der Thermolyse von anti-Tricyclus <u>9</u> in Gegenwart von Furan	19
2.1.8. Darstellung des Furanadduktes von trans- Cycloocten <u>43</u> , Kinetik der Darstellung	25
2.1.9. Thermolyse von syn-Tricyclo <u>25</u>	29
2.1.10. Chemische Eigenschaften des Bicyclo(4.1.0) hexan-2,5-diyls <u>26</u> , Photolyse von 6,7-Diaza- tricyclo(3.2.2.0 ^{2,4})non-6-en <u>28</u>	31
2.1.11. Chemische Eigenschaften des Bicyclo(3.2.0) heptan-2,4-diyls <u>27</u> , Photolyse und Thermo- lyse von 7,8-Diazatricyclo(4.2.1.0 ^{2,5})non- 7-en <u>48</u>	35
2.1.12. Diskussion der Ergebnisse	49

	Seite
2.2. Thermolysen von Homobenzvalen <u>13a</u> , Tetracyclo(4.1.0.0 ^{2,4} .0 ^{3,5})heptan <u>12a</u> und 7-endo,exo-Methyltetracyclo(4.1.0.0 ^{2,4} .0 ^{3,5})heptan-7-carbonsäuremethylester <u>12b</u> , <u>12c</u>	59
2.2.1. Einführung in die Problematik	59
2.2.2. Thermolyse von Tricyclo(4.1.0.0 ^{2,7})hept-3-en (Homobenzvalen) <u>13a</u> in Gegenwart von Furan	62
2.2.3. Thermolyse von Tetracyclo(4.1.0.0 ^{2,4} .0 ^{3,5})heptan <u>12a</u> in Gegenwart von Furan	66
2.2.4. Darstellung von 7-endo, exo-Methyltetracyclo(4.1.0.0 ^{2,4} .0 ^{3,5})heptan-7-carbonsäuremethylester <u>87b</u> , <u>87c</u>	70
2.2.5. Thermolysen von 7-endo,exo-Methyltetracyclo(4.1.0.0 ^{2,4} .0 ^{3,5})heptan-7-carbonsäuremethylester <u>12b</u> und <u>12c</u>	86
2.2.6. Diskussion der Ergebnisse	97
2.3. Syntheseveruche von Diazoalkanaddukten an Benzol	105
2.3.1. Einführung in die Problematik	105
2.3.2. Thermolyse des Diazomethan-Benzvalen-Adduktes <u>84a</u>	108
2.3.3. Versuche zur katalytischen Bicyclobutan-Ringöffnung	114
2.3.4. Darstellung von 7,8-Diazatetracyclo(4.4.0.0 ^{2,4} .0 ^{3,5})nona-7-en-7(8)-N-Oxid <u>95a</u> , <u>95b</u> , Thermische und katalytische Eigenschaften	119
2.3.5. Darstellung des Eisencarbonylkomplexes <u>97</u> , Versuche zur katalytischen Ringöffnung	126

	Seite
2.3.6. Darstellung des Hydrazo-Essigsäurekomplexes <u>96</u> , Versuche zur katalytischen Ringöffnung	130
3. Zusammenfassung.	134
4. Experimenteller Teil	140

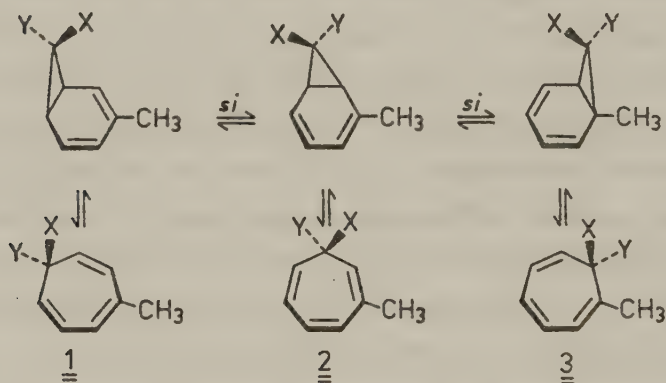
1. Einleitung

Thermische und photochemische Reorganisationsprozesse werden häufig in zwei Klassen - in konzertierte und nicht-konzertierte Prozesse - eingeteilt ¹⁾. In einem konzertierten Prozeß erfolgt die Reorganisation der an der Reaktion beteiligten Bindungen in einem Schritt, in einem nicht konzertierten Prozeß dagegen in zwei oder mehreren aufeinander folgenden Schritten. Für einen konzertierten Prozeß erwartet man einen durch die Orbitalsymmetrie kontrollierten und damit stereospezifischen Verlauf ³⁾, der mit Hilfe der Woodward-Hoffmann-Regeln voraussagbar ist ²⁾. Außer der Stereospezifität ist als weitere Bedingung für einen konzertierten Prozeß die Resonanzstabilisierung des Übergangszustandes zu nennen. Das bedeutet, die experimentell bestimmte Aktivierungsenergie ist geringer als die für einen entsprechenden nicht konzertierten Modellprozeß, bei dem beispielsweise Bindungsspaltung und Bindungsbildung nacheinander erfolgen und für den somit die gesamte Bindungsdissoziationsenergie aufgewendet werden muß ⁴⁾.

In einem mehrstufigen, nicht konzertierten Prozeß werden Zwischenstufen durchlaufen, die die Möglichkeit der konformativen Äquilibrierung besitzen, so daß in der Regel ein stereounspezifischer Verlauf beobachtet wird ⁵⁾. Der bzw. die Übergangszustände eines solchen Prozesses sind definitionsgemäß nicht resonanzstabilisiert ⁶⁾.

In der letzten Zeit sind experimentelle Befunde bekannt gewor-

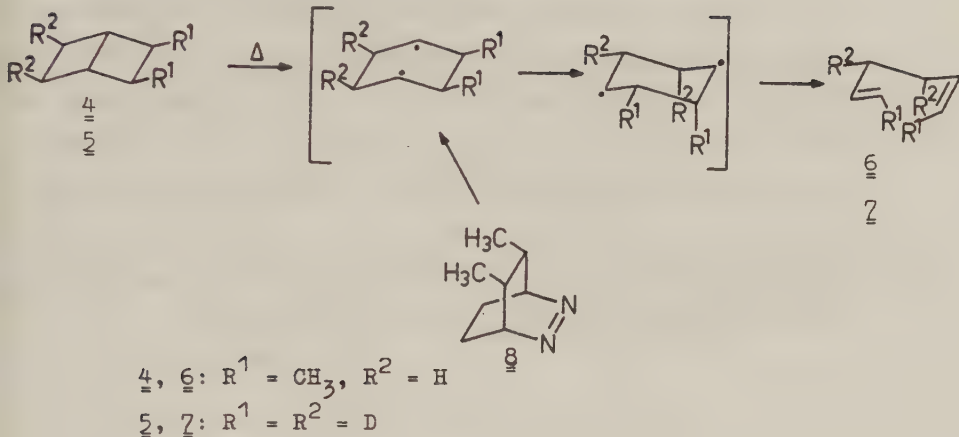
den, die diese klare Abgrenzung der konzertierten und nicht konzertierten Prozesse in Zweifel gezogen haben. So findet beispielsweise die "walk"-Umlagerung $\underline{1} \rightleftharpoons \underline{2} \rightleftharpoons \underline{3}$ im Norcaradien-system ⁶⁾ entgegen den Voraussagen der Woodward-Hoffmann-Regel mit hoher Stereoselektivität unter Inversion am wandernden Kohlenstoff (Si-Prozeß) statt ⁴⁾⁷⁾.



Ein weiteres Beispiel ist die Bicyclo[2.2.0]hexan- $\rightarrow$ 1,5-Hexadien-Umlagerung. Die mit Hilfe der Derivate $\underline{4}$, $\underline{5}$, $\underline{6}$ und $\underline{7}$ durchgeführte stereochemische Analyse zeigt, daß die Bicyclohexan- $\rightarrow$ Hexadien-Umlagerung in hohem Maß stereoselektiv ist ⁸⁾¹⁷⁾.

Die Interpretation, daß der stereochemische Verlauf weitgehend durch die Sesselkonformation des intermediären Diradikals kontrolliert wird, beruht wesentlich auf kinetischen Untersuchungen sowie auf der unabhängigen Generierung des Diradikals aus

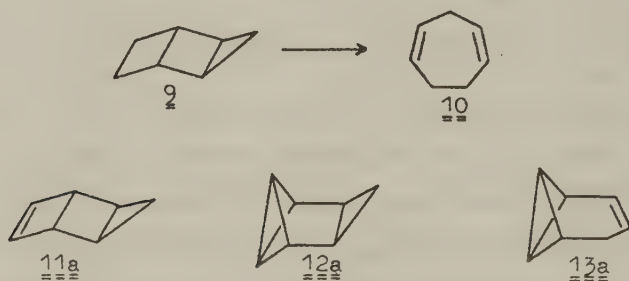
der Diazaverbindung 8 ⁹⁾.



Die beiden vorgestellten Beispiele demonstrieren, daß Stereochemie offensichtlich kein ausreichendes Kriterium zur Unterscheidung von konzertierten und nicht-konzertierten Prozessen ist. Zur Differenzierung muß man einerseits im Falle eines konzertierten Prozesses versuchen, auch die Resonanzstabilisierung des Übergangszustandes nachzuweisen. Da die Resonanzstabilisierung keine experimentelle Observable, sondern eine Rechengröße ist ⁴⁾, kommt es hier auf die "richtige" Wahl eines geeigneten nicht konzertierten Modellprozesses an. Andererseits ist es notwendig, den experimentellen Nachweis für eine postulierte Zwischenstufe zu erbringen. Dies kann beispielsweise durch Abfangreaktion mit hochreaktiven Reaktionspartnern oder durch Generierung der Zwischenstufe auf unabhängigem Weg und Studium ihrer chemischen und wenn möglich auch spektroskopischen Eigenschaften geschehen ¹⁰⁾¹¹⁾.

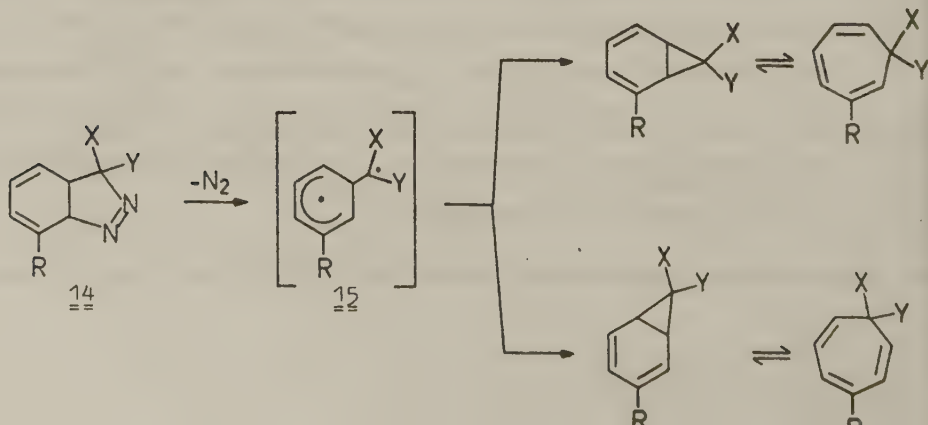
Ein Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der schon bekannten

Umlagerung des Tricycloheptans 9 zum Cycloheptadien 10 ¹²⁾. Mit Hilfe der genannten Methoden - kinetischer Messungen, Abfangversuche reaktiver Intermediärprodukte, unabhängiger Generierung potentieller Zwischenstufen - unter Einbeziehung von Hydrierwärmemessungen konnte der überraschende Mechanismus dieser Umlagerung aufgeklärt werden. Bei den Untersuchungen stellte sich heraus, daß auch das entsprechende ungesättigte System 11a ¹³⁾ sowie die mit 9 valenzisomeren Systeme 12a, 13a ¹⁴⁾¹⁵⁾ einen ähnlichen Reaktionsverlauf nehmen.



Außerdem werden Versuche zur Synthese von Diazoalkanaddukten an Benzol des Typs 14 beschrieben. Solche Diazoalkanaddukte sind mögliche Vorläufer für die in der Norcaradien - "walk"-Umlagerung (Schema 1) postulierten Diradikale des Typs 15.

Schema 1

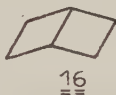


2. Durchführung der Arbeit

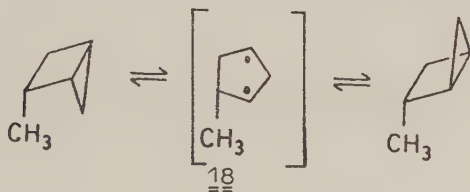
2.1. Thermisches Verhalten von anti-Tricyclo [3.2.0.0^{2,4}] heptan 9

2.1.1. Einführung in die Problematik

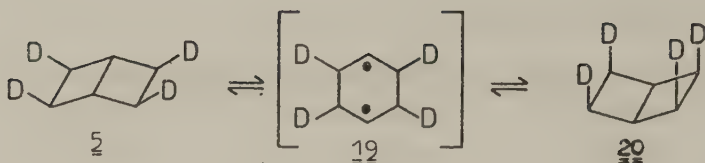
Das Tricycloheptan 9 enthält als Unterstrukturen zum einen das schon erwähnte Bicyclo[2.2.0]hexan 16, zum anderen das Bicyclo[2.1.0]pentan 17.



Mit geeigneter Markierung kann man in beiden Systemen eine den anderen Prozessen vorgelagerte Ringinversion beobachten, die auf das intermediäre Auftreten der Diradikale 18 und 19 hinweist ¹⁶⁾¹⁷⁾.

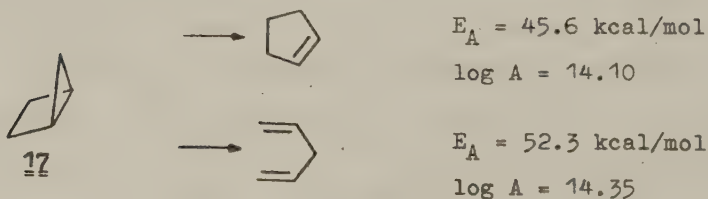


$$\begin{aligned} \vec{E}_A &= 38.7 \text{ kcal/mol, } \log A = 13.90 \text{ }^{16)} \\ \overleftarrow{E}_A &= 39.2 \text{ kcal/mol, } \log A = 14.36 \text{ }^{16)} \end{aligned}$$



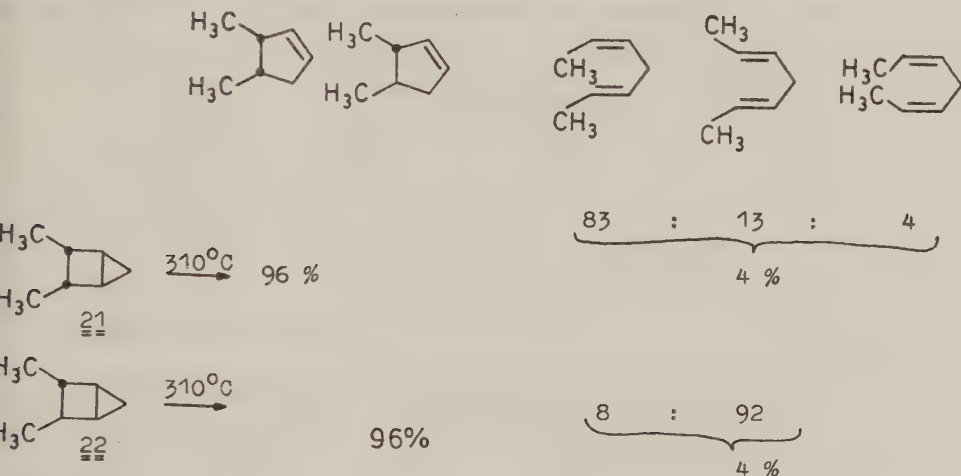
$$\Delta H^* = 35.0 \text{ kcal/mol} \quad \Delta S^* = 1.4 \text{ cal/K}\cdot\text{mol} \quad (T_m = 157.5^\circ\text{C})^{17}$$

In den Tetradeuterobicyclohexanen 5 und 20 ist die stereoselektive, irreversible Ringöffnung zum meso-cis, trans-1,2,4,6-Tetradeutero-1,5-hexadien (Stereoselektivität >98 %), nur unwesentlich langsamer ($\Delta H^* = 36.0 \text{ kcal/mol}$) als die wechselseitige Ringinversion ¹⁷⁾ (um den Faktor von ca. 3). Im Bicyclo [2.1.0] pentan 17 erfolgen dagegen die irreversiblen Prozesse - Umlagerung zum Cyclopenten und 1,4-Pentadien - wesentlich langsamer als die Ringinversion und werden erst bei höheren Temperaturen beobachtet ¹⁸⁾.

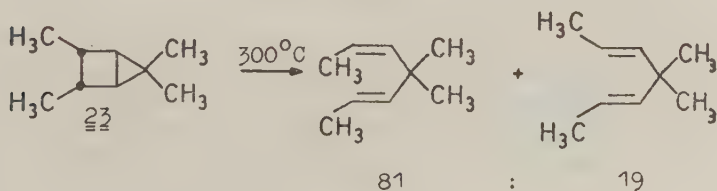


Berson et al. ¹⁹⁾ haben die Stereochemie der Ringöffnung zum 1,4-Pentadien mit Hilfe von cis- und trans-2,3-Dimethylbicyclo [2.1.0] pentan 21 bzw. 22 studiert. Allerdings beobach-

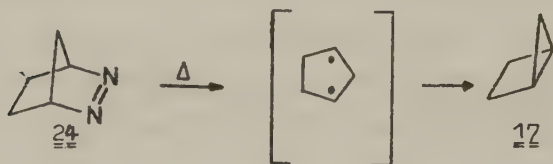
teten die Autoren-ähnlich wie im Stammsystem-hauptsächlich Umlagerung zu den entsprechenden cis- bzw. trans-4,5-Dimethylcyclopenten und nur zu 4 % die Ringöffnung zum 1,4-Pentadien.



Blockiert man die Wasserstoffverschiebung im Bicyclo[2.1.0]pentan-System durch Einführung geminaler Dimethylgruppen an C-5, dann ist die Ringöffnung die einzige Reaktion ²⁰⁾. Ihre Stereochemie läßt sich durch Umlagerung des Tetramethylderivats $\underline{23}$ eindeutig analysieren.



Eine mechanistische Deutung der bevorzugten konrotativen Ringöffnung im Bicyclo[2.1.0]pentan ist nicht ohne weiteres möglich. Unter den Reaktionsbedingungen der Ringöffnung ist die über das Diradikal von Typ 18 verlaufende exo $\rightleftharpoons$ endo-Isomerisierung des Bicyclo[2.1.0]pentan-Systems schnell. Generiert man das Diradikal auf unabhängigem Weg, z.B. durch Thermolyse der Diazoverbindung 24, dann findet nur der Ringschluß zum Bicyclo[2.1.0]pentan 17 statt ²¹⁾.



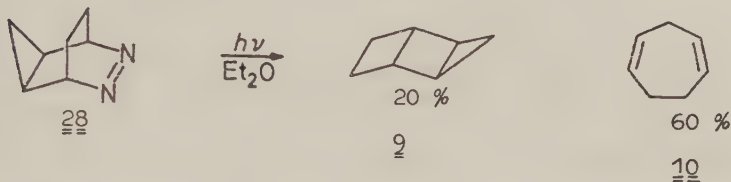
Die Öffnung zum 1,4-Pentadien wird nicht beobachtet. Man kann somit hier nicht unterscheiden, ob die Ringöffnung zum Penta- dien über das Diradikal oder als konzertierter Prozeß abläuft. Im Tricycloheptan-System 9, in dem die [2+2]Cycloreversion unter wesentlich mildereren Bedingungen als im Bicyclo[2.1.0]pentan-System 17 abläuft ¹²⁾, ist dagegen eine solche Entscheidung möglich.

Im folgenden wird über die thermischen Eigenschaften des anti-Tricycloheptans 9 im Vergleich zum syn-Tricycloheptan 25 sowie über die Eigenschaften der auf unabhängigem Weg generierten Diradikale 26 und 27 berichtet.



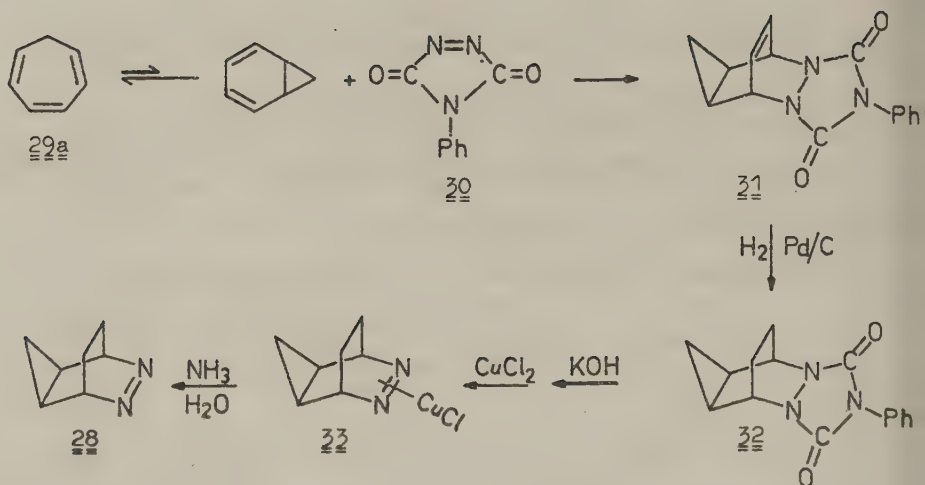
2.1.2. Darstellung von anti-Tricyclo[3.2.0.0^{2,4}]heptan 9

Der anti-Tricyclus 9 wurde erstmalig von Tanida et al. ¹²⁾ durch Photolyse von 6,7-Diazatricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-6-en 28 dargestellt.



Die Darstellung der Vorstufe 28 folgte größtenteils der Literaturvorschrift von Roth und Martin ²²⁾. Das Addukt 31 von Cycloheptatrien 29 mit 4-N-Phenyltriazolin-3,5-dion 30 ²³⁾ wurde über Palladiumaktivkohle in Tetrahydrofuran hydriert. Umsetzung mit Kaliumhydroxid in Ethylenglykol überführten das Addukt 32 in das entsprechende Hydrazin, welches dann mit Kupfer(II)chlorid zum Kupfer(I)chlorid-Komplex 33 oxidiert wurde. In Abänderung zu der Literaturvorschrift ²²⁾ wurde zur Extraktion der wäßrigen Kaliumhydroxid/Ethylenglykol-Lösung statt Diethylether Tetrahydrofuran benutzt. Außerdem stellt man den pH-Wert der wäßrigen Kupfer(II)chloridlösung mit verdünnter wäßriger Salzsäure auf 2 bis 2.5 ein. Auf diese Weise konnte die Ausbeute an Komplex 33 von 80 % auf 96 % gesteigert werden.

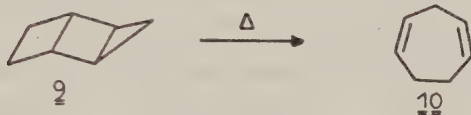
Durch Umsetzung mit gesättigter wäßriger Ammoniaklösung bei 0°C wurde Komplex 33 in Diazaverbindung 28 überführt. Tanida et al. ¹²⁾ isolierten die Diazaverbindung 28 wegen ihrer



thermischen Instabilität bei Raumtemperatur nicht, sondern photolysiertendie Diethylether-Lösung direkt bei $-20^{\circ}C$ mit einem Quecksilberhochdruckbrenner. Diese Methode führte bei unseren Versuchen nur zu unbefriedigenden Ergebnissen. Das Photolysegemisch enthielt maximal 10 % anti-Tricycloheptan 9 (neben 90 % Cycloheptadien 10). Das Produktverhältnis war wenig reproduzierbar. Bei der Aufarbeitung der etherischen Lösung der vermeintlichen Diazaverbindung 28 bei $0^{\circ}C$ verblieb nur ein gelber schmieriger Rückstand. Bei der Verwendung von frisch gesättigter, wäßriger NH_3 -Lösung und Dichlormethan als Extraktionsmittel konnten wir die Diazaverbindung 28 bei $0^{\circ}C$ als cremefarbenen Feststoff in einer verbesserten Ausbeute von 62 % (gegenüber 54 %) isolieren. Die Photolyse der so isolierten Diazaverbindung 28 in Ether bei $-20^{\circ}C$ führte nun zu einem reproduzierbaren Verhältnis von 9 und 10 (20:80) in 29 %iger Ausbeute.

2.1.3 Thermolyse von anti-Tricyclo[3.2.0.0^{2,4}]heptan 9

Thermisch lagert sich anti-Tricyclo[3.2.0.0^{2,4}]heptan 9 in Cyclohepta-1,4-dien 10 um.



Die Reaktion folgt in der Gasphase einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung mit den in Tabelle 1 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten ⁴⁰⁾.

Tabelle 1: Geschwindigkeitskonstanten für die Umlagerung 9 $\rightarrow$ 10

T (°C)	$k_{\underline{9}/\underline{10}} \cdot 10^5 (\text{s}^{-1})$
116.77	1.19
132.39	6.23
143.77	19.4
154.22	51.0
165.46	139.0
176.49	353.0
186.70	812.0

Die Temperaturabhängigkeit der in Tabelle 1 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten genügt der Arrheniusgleichung

$$k_{\underline{9}/\underline{10}} = 4.96 \cdot 10^{13} \exp. [-(33.2 \pm 0.1) \text{kcal/mol}/RT] \text{s}^{-1} \text{ }^{24)}.$$

Aus der Arrheniusgleichung lassen sich die Aktivierungsenthalpie ΔH^* und -entropie ΔS^* zu $32.4 \pm 0.1 \text{ kcal/mol}$ und $1.44 \pm 0.24 \text{ cal/K} \cdot \text{mol}$ berechnen ²⁴⁾.

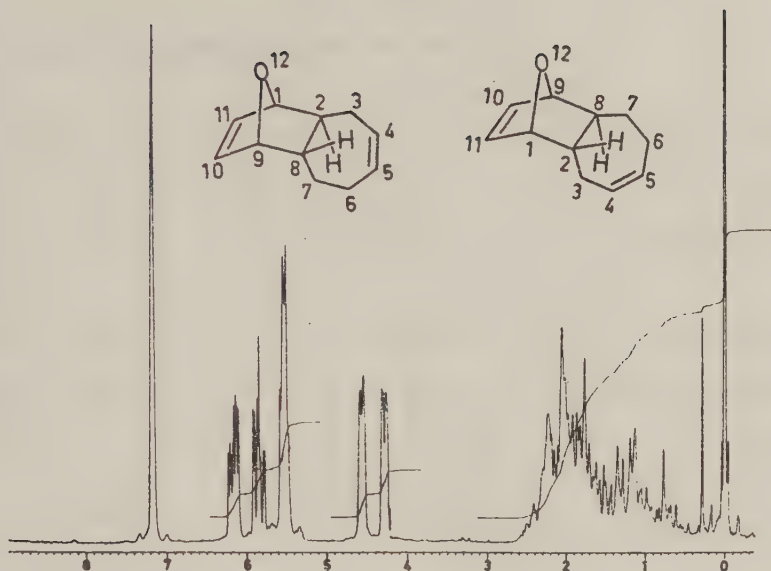
2.1.4. Thermolyse von anti-Tricyclo[3.2.0.0^{2,4}]heptan 9 in

Gegenwart von Furan, Darstellung der Furanaddukte 34

und 35

Auch in Lösung (Tetrahydrofuran) führt die Umlagerung des anti-Tricycloheptan 9 zum Cyclohepta-1,4-dien 10¹²⁾. Wird jedoch die Thermolyse von 9 in Gegenwart von Furan durchgeführt, dann beobachtet man neben der Bildung von cis,cis-Cycloheptadien 10 zwei neue Produkte im Verhältnis 49:51. Die beiden letzteren Produkte lassen sich destillativ leicht von dem Cycloheptadien 10 abtrennen. Eine vollständige Trennung dieser Produkte konnte bisher nur im analytischen Gaschromatogramm erreicht werden. Die präparative GC-Trennung blieb unvollständig. Lediglich das Produkt mit der längeren Retentionszeit wurde in 90 %iger Reinheit gewonnen. Bei den neuen Produkten handelt es sich offensichtlich um Furanaddukte (Schema 2). Durch unabhängige Thermolyse von 10 in Gegenwart von Furan unter den gleichen Bedingungen wie für den Tricyclus 9 wurde sichergestellt, daß die neuen Produkte keine Folgeprodukte des cis,cis-Cyclohepta-1,4-diens 10 sind. 10 reagiert bei 150°C nicht mit Furan. Die Strukturzuordnung basiert auf den im experimentellen Teil angegebenen spektralen Eigenschaften sowie wesentlich auf der unabhängigen Synthese des Hydrierproduktes.

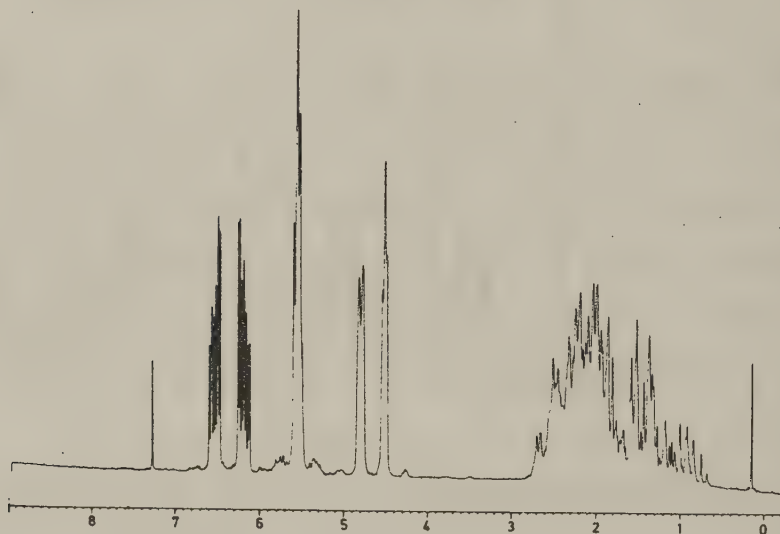
Abb. 1: Mischungs-¹H-NMR-Spektrum von 34 und 35 (80 MHz, C₆D₆, TMS), δ (ppm)



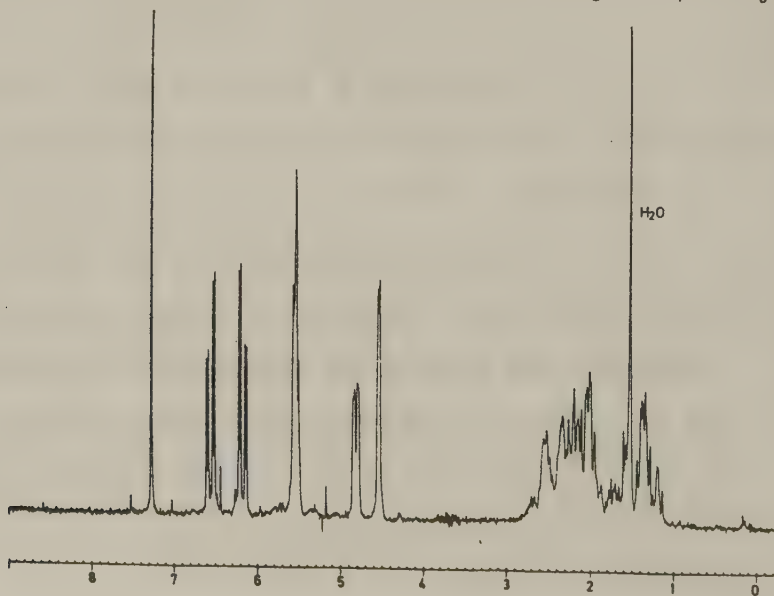
Im ^1H -NMR-Spektrum der Produkte (Abb. 1) findet man Signale bei $\delta = 4.28$ und 4.57 ppm, die den Brückenkopfwasserstoffen 1- und 9-H in 34 und 35 zugeordnet werden können. Die trans-Anordnung der Wasserstoffe 2- und 8-H in beiden Produkten ergibt sich aus der Tatsache, daß nur ein Brückenkopfwasserstoff eine signifikante Kopplung zu 2- oder 8-H aufweist (Abb. 2). Der Diederwinkel zwischen dem einen Brückenkopfwasserstoff und dem benachbarten endo-Wasserstoff ist nahezu 90° . Diese Wasserstoffe sollten daher keine vicinale Kopplung aufweisen ²⁵⁾. Der Diederwinkel zwischen dem anderen Brückenkopfwasserstoff und dem benachbarten exo-Wasserstoff beträgt dagegen ca. 50° . Es wird eine vicinale Kopplung erwartet, die in der von uns beobachteten Größenordnung von 4 Hz liegt ²⁵⁾. Ähnliche Beobachtungen sind auch für andere trans-Cycloalken-Furan-Addukte

- 14 - Abb. 2: a) Mischungs ^1H -NMR-Spektrum von 34 und 35 in CDCl_3
(80 MHz, TMS), δ (ppm)
- b) ^1H -NMR-Spektrum der Fraktion II in CDCl_3
(80 MHz, TMS), δ (ppm)

a)



b)



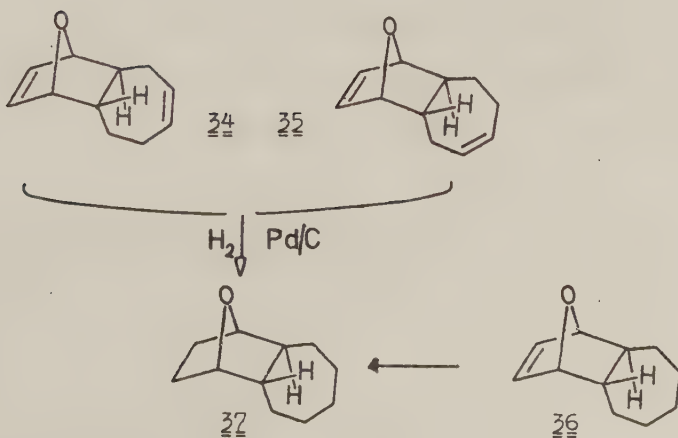
gemacht worden ²⁶⁾²⁷⁾²⁸⁾.

Wie schon vorher erwähnt, konnte das Gemisch 34, 35 gaschromatographisch nur angetrennt werden. Hierbei erhielt man eine Fraktion II in 90 %iger Reinheit, deren ¹H-NMR-Spektrum in Abbildung 2 wiedergegeben wird.

Durch Vergleich der Spektren konnten die ¹H-NMR-spektroskopischen Daten der einzelnen Addukte 34 und 35 (siehe experimenteller Teil) erstellt werden. Aufgrund der hier getroffenen Zuordnung läßt sich nicht entscheiden, ob GC-Fraktion I Struktur 34 und Fraktion II Struktur 35 besitzt oder umgekehrt I 35 und II 34.

2.1.5. Darstellung des Furanadduktes 36 von trans-Cyclohepten 39

Schema 2



Zur Absicherung dieser Strukturvorschläge haben wir cis-Cyclohepten 38 unter den von Inoue et al. ²⁹⁾ angegebenen Bedingungen bei -78°C mit Methylbenzoat als Sensibilisator photolytisiert. Bei der Bestrahlung entsteht trans-Cyclohepten 39, das Inoue et al. ²⁹⁾ durch säure-katalysierte Addition von Methanol nachgewiesen haben. Uns gelang das intermediäre trans-Cyclohepten 39 als Furanaddukt 36 in 2 %iger Ausbeute (bezogen auf eingesetztes cis-Cyclohepten 38) abzufangen.

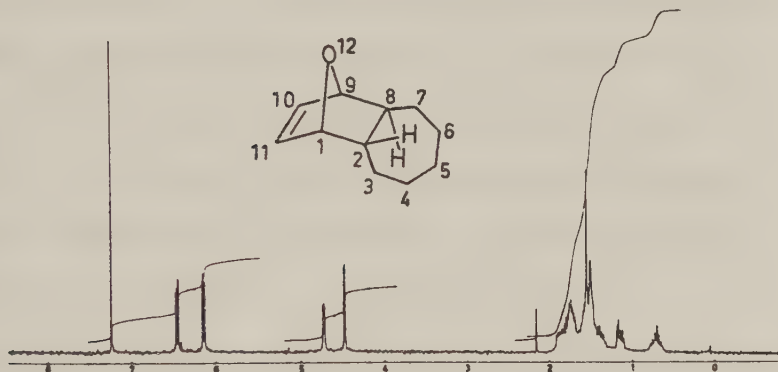


Das ^1H -NMR-Spektrum von 36 hat einen sehr ähnlichen Habitus wie das Spektrum von 34 und 35 (Abb. 3). Die trans-Konfiguration der Wasserstoffe 2- und 8-H geht in diesem Fall eindeutig aus der Nichtäquivalenz der Olefin- und Brückenkopfwasserstoffe hervor. Auch in diesem Fall koppelt nur ein Brückenkopfwasserstoff mit dem benachbarten nicht-olefinischen Wasserstoff. 36 ergibt bei der katalytischen Hydrierung ein Produkt 37, das identisch mit dem Hydrierprodukt des Isomerengemisches von 34 und 35 ist (Abb. 3).

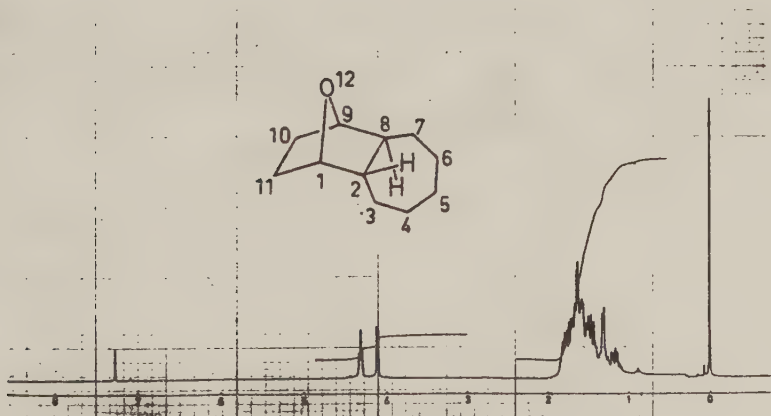
Abb. 3: a) ^1H -NMR-Spektrum des Furanadduktes 36
(250 MHz, CDCl_3), δ (ppm)

b) ^1H -NMR-Spektrum des Hydrierproduktes 37
(250 MHz, CDCl_3 , TMS), δ (ppm).

a)



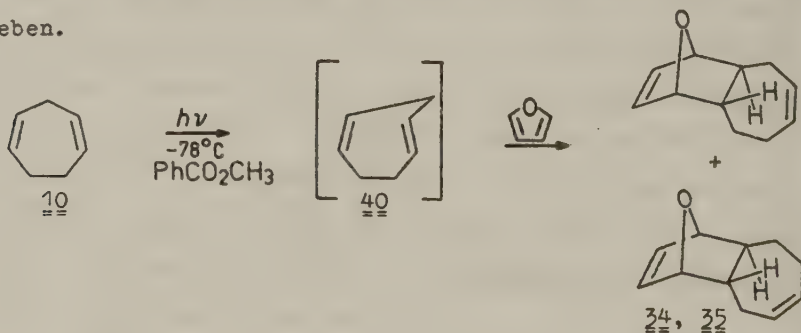
b)



2.1.6. Unabhängiger Nachweis von cis,trans-Cyclohepta-

1,4-dien 40

Einen direkten Hinweis, daß sich das Gemisch von 34 und 35 bei der Cycloaddition von cis,trans-Cyclohepta-1,4-dien 40 und Furan bildet, erhielten wir durch die mit Methylbenzoat sensibilisierte Photolyse von cis,cis-Cyclohepta-1,4-dien 10 bei -78°C . Gibt man nach der Bestrahlung von 10 bei tiefer Temperatur Furan zu der Photolysemischung, dann kann man, wenn auch in äußerst geringer Ausbeute ($< 1\%$) wiederum die Addukte 34 und 35 isolieren. Das Verhältnis der Isomeren 34 : 35 bei der Photolyse ist gleich dem der Thermolyse von Tricyclus 9. Dieses Ergebnis demonstriert, daß bei der Thermolyse von 9 und der Photolyse von 10 dasselbe Intermediärprodukt abgefangen wird, dem wir die Struktur des cis,trans-Cyclohepta-1,4-diens 40 geben.



2.1.7. Kinetik der Thermolyse von anti-Tricyclo[3.2.0.0^{2,4}]

heptan 2 in Gegenwart von Furan

Die Annahme, daß bei der Thermolyse von 2 die Reaktion mit Furan nicht aus dem Tricyclus 2 sondern aus dem Intermediärprodukt 40 erfolgt, wird auch durch die kinetischen Parameter bestätigt. Der Zusatz von Furan hat auf die Umlagerungsgeschwindigkeit von 2 keinen Einfluß. In Tabelle 2 sind die Thermolyseergebnisse der Umlagerung von 2 in ortho-Xylol bei 134.9°C für vier verschiedene Furankonzentrationen zusammengestellt. Aus der gaschromatographisch verfolgten Konzentrationsabnahme von 2 ergeben sich die spezifischen Geschwindigkeitskonstanten $\bar{k}$ für die verschiedenen Furankonzentrationen. Die $\bar{k}$ -Werte sind erwartungsgemäß innerhalb der Meßgenauigkeit für alle Furankonzentrationen identisch.

Tabelle 2: Thermolyse von 2 in o-Xylol bei 134.9°C für vier verschiedene Furankonzentrationen.

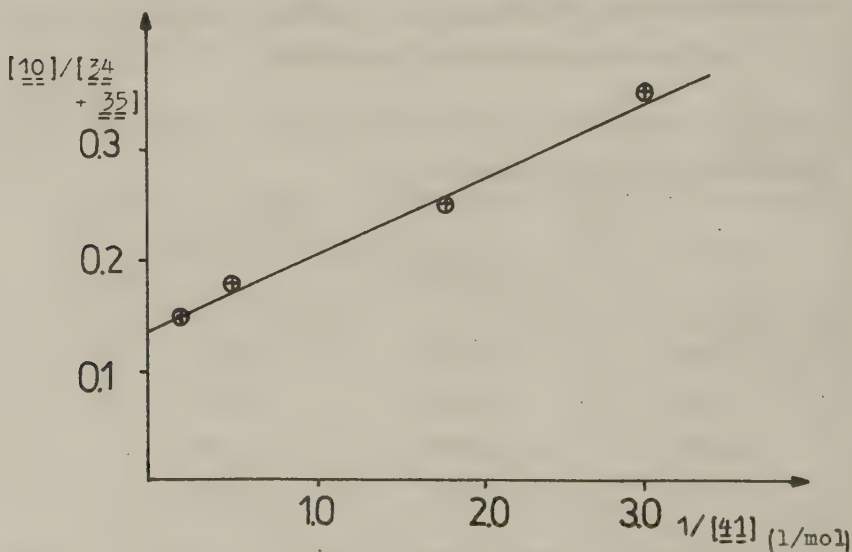
$\bar{k} \text{ (} \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{)}$	a)	b)
	$k_{2,10}/k_{41,34} \text{ [41]}$	$1/c_o(41)$ (1/mol)
1.150	0.347	3.035
1.168	0.248	1.80
1.144	0.174	0.492
1.161	0.141	0.162

a) Der kinetische Ansatz wird im experimentellen Teil abgeleitet.

- b) Die Furankonzentration $[41]$ ist in Hinblick auf Volumenänderung bei $134,9^{\circ}\text{C}$ und "quasi 1. Ordnung" korrigiert (siehe experimenteller Teil).

Die Furankonzentration $[41]$ hat dagegen einen starken Einfluß auf das Verhältnis der Produkte $[10]/[34 + 35]$. Aus der Zeitabhängigkeit des Verhältnisses der Produkte 10 und $34 + 35$ wurde das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten $k_{2,10} : k_{40,34}$ $[41]$ für die verschiedenen Furankonzentrationen ermittelt. Die in Abb. 4 gezeigte lineare Abhängigkeit des Produktverhältnisses $[10]/[34 + 35]$ von der reziproken Furankonzentration zeigt

Abb. 4: Abhängigkeit des Produktverhältnisses $[10] / [34 + 35]$ von der Furankonzentration $[41]$

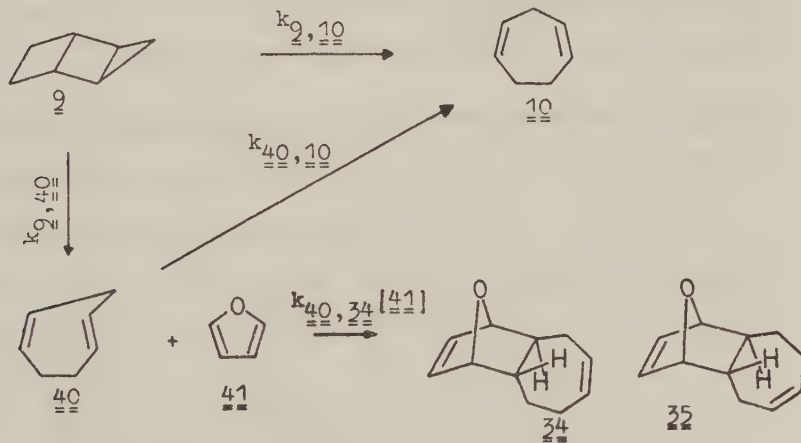


eindeutig, daß die Umlagerung über ein reaktives Intermediärprodukt verläuft, das man mit Furan abfangen kann. Im Hinblick

auf die Strukturzuordnung der Abfangprodukte $\underline{\underline{34}}$ und $\underline{\underline{35}}$ haben wir bereits für das Intermediärprodukt die Struktur des gespannten cis,trans-Cyclohepta-1,4-diens $\underline{\underline{40}}$ vorgeschlagen.

Wie der Achsenabschnitt in Abb. 4 anzeigt, konkurriert mit der Bildung des cis,trans-Diens $\underline{\underline{40}}$ ein direkt zu $\underline{\underline{10}}$ führender Reaktionsweg. Auch bei unendlich großer Furankonzentration kann die Bildung von $\underline{\underline{10}}$ nicht vollständig unterdrückt werden. Ca. 14 % des Diens $\underline{\underline{10}}$ müssen diesem direkten Reaktionskanal entstammen, und dieser Prozentsatz ändert sich auch nicht, wenn 3,4-Dimethyl-1,3-butadien als Abfänger verwendet wird. Es ergibt sich hieraus folgendes Reaktionsschema.

Schema 3:



Die Beobachtung konkurrierender Reaktionen des cis,trans-Diens $\underline{\underline{40}}$ ($\underline{\underline{40}} \rightarrow \underline{\underline{10}}$; $\underline{\underline{40}} + \text{Furan} \rightarrow (\underline{\underline{34}} + \underline{\underline{35}})$) bietet die Möglichkeit die Differenz der Aktivierungsenergien der konkurrierenden Reak-

tionswege zu bestimmen. Bei einer Abschätzung der Aktivierungsenergie der Abfangreaktion wird dadurch ein Zugang zur Barriere der geometrischen $\text{trans} \rightarrow \text{cis}$ -Isomerisierung im Cycloheptadiensystem $\underline{40} \rightarrow \underline{10}$ eröffnet. Hierzu wurde einmal durch Thermolyse von $\underline{9}$ in reinem Furan $\underline{41}$ als Lösungsmittel das Verhältnis $k_{\underline{9},\underline{10}} : k_{\underline{9},\underline{40}}$ bestimmt. Wie die Extrapolation auf unendlich große Furankonzentration in Abb. 4 für die Temperatur 134.9°C zeigt, wird das gebildete $\underline{40}$ unter diesen Bedingungen praktisch quantitativ abgefangen. Die Thermolyse wurde nach der in Kapitel 4. (Seite 143) beschriebenen Methode zwischen 116.1° und 151.8°C durchgeführt. Aus der gaschromatographisch bestimmten zeitabhängigen Konzentrationsabnahme von $\underline{9}$ (gegen n-Decan als inneren Standard gemessen) ergeben sich die in Tabelle 3 aufgeführten spezifischen Geschwindigkeitskonstanten $\bar{k}$, die unter Voraussetzung eines kinetischen Ansatzes einer irreversiblen Reaktion erster Ordnung berechnet wurden.

Tabelle 3: Kinetische Daten der Thermolyse von $\underline{9}$ in Furan als Lösungsmittel ²⁴⁾.

T ($^\circ\text{C}$)	$\bar{k}$ ^{a)} ($\cdot 10^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$)	$k_{\underline{9},\underline{10}}/k_{\underline{9},\underline{40}}$	Direktbildung von $\underline{10}$ (%)
116.1	0.157 ± 0.007	0.138	12.13
125.7	0.438 ± 0.04	0.146	12.74
135.3	1.138 ± 0.014	0.1579	13.64
145.0	2.885 ± 0.014	0.169	14.46
151.8	5.382 ± 0.09	0.196	16.39

a) Die angegebenen Fehler der $\bar{k}$ -Werte sind die Standardfehler der Ausgleichsgeraden.

Die Temperaturabhängigkeit der in Tabelle 3 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten genügt der Arrheniusgleichung

$$\bar{k} = 5.24 \cdot 10^{13} \exp[-(33.00 \pm 0.98) \text{ kcal/mol} / RT] \text{ s}^{-1} \quad (24).$$

Aus der Arrheniusgleichung lassen sich die Aktivierungsenthalpie ΔH^* und -entropie ΔS^* zu 32.19 kcal/mol und 1.63 cal/K · mol berechnen ⁽²⁴⁾. Aus den jeweils bei verschiedenen Zeiten gas-

chromatographisch ermittelten Produktverhältnissen $[\underline{9}] : [\underline{10}] : [\underline{34} + \underline{35}]$ werden die in Tabelle 3 für verschiedene Temperaturen angegebenen Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten

$(k_{\underline{9},\underline{10}} : k_{\underline{9},\underline{40}})$ sowie die prozentualen Anteile des auf direktem Weg gebildeten cis,cis-Cyclohepta-1,4-dien $\underline{10}$ berechnet.

Aus der Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses von $k_{\underline{9},\underline{10}} : k_{\underline{9},\underline{40}}$ resultiert für die konkurrierenden Wege $\underline{9} \rightarrow \underline{10}$ und $\underline{9} \rightarrow \underline{40}$ eine Differenz der Aktivierungsenergien von

$$\Delta E_A = 2.3 \pm 0.5 \text{ kcal/mol} \quad (24).$$

Um diesen Betrag ist die Bildung des cis,trans-Diens $\underline{40}$ gegenüber dem cis,cis-Isomeren $\underline{10}$ begünstigt.

Als nächstes wurde die Thermolyse von $\underline{9}$ in ortho-Xylol mit einer geringeren Furankonzentration verfolgt. Unter diesen Bedingungen kann die monomolekulare, von der Furankonzentration unabhängige trans,cis-Isomerisierung $\underline{40} \rightarrow \underline{10}$ mit der bimolekularen von der Furankonzentration abhängigen Cycloaddition $\underline{40} + \text{Furan} \rightarrow \underline{34} + \underline{35}$ konkurrieren. Durch GC-Analyse des Produktverhältnisses $[\underline{10}] : [\underline{34} + \underline{35}]$ in Abhängigkeit von der Substrat- sowie Abfängerkonzentration von $\underline{9}$ bzw. Furan kann das Verhältnis $k_{\underline{40},\underline{10}} : k_{\underline{40},\underline{34}}$ ermittelt werden. Die Berech-

nung dieses Quotienten erfolgte dabei in der Weise, daß die Konzentrations-Zeit-Kurven des nach Schema 3 simulierten Reaktionsverlaufs durch Simplex-Optimierung³⁰⁾ unter Benutzung der $k_{2,10}/k_{2,40}$ -Werte der Tabelle 3 an die experimentellen Werte angepaßt wurden. Die Ergebnisse dieser Optimierung sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4: Kinetische Daten der Thermolyse von 2 in o-Xylol in Gegenwart von Furan (Simplex-Optimierung)

T (°C)	$k_{40,10}/k_{40,34}$ (mol/l)
116.1	0.0296
125.7	0.0431
135.3	0.0638
145.0	0.1014
151.8	0.1391

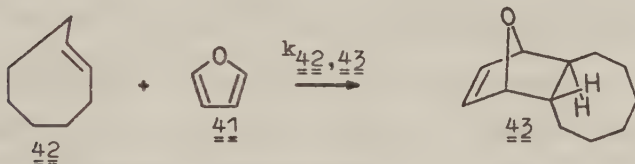
Aus der Arrheniusbeziehung durch Auftragen des Logarithmus des Quotienten $k_{40,10} : k_{40,34}$ der konkurrierenden Geschwindigkeitskonstanten gegen $1/T$ erhält man eine Differenz der Aktivierungsenergien der Prozesse $40 \rightarrow 10$ und $40 \rightarrow 34 + 35$ von:

$$\Delta E_A = 14.3 \pm 1.8 \text{ kcal/mol } (24).$$

2.1.8. Darstellung des Furanadduktes 43 von trans-Cycloocten 42,

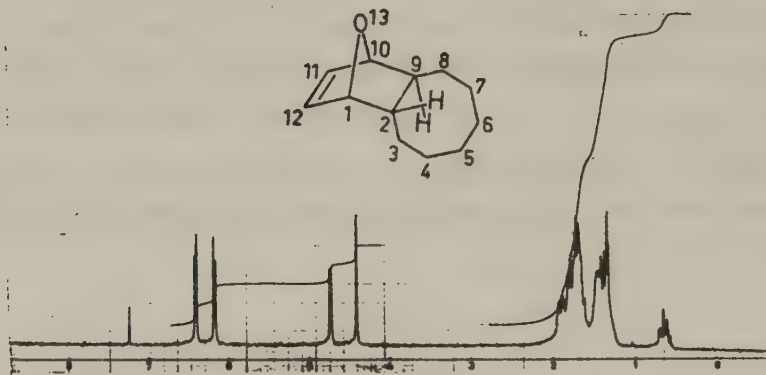
Kinetik der Darstellung

Um aus dem Wert von ΔE_A der Prozesse $\underline{40} \rightarrow \underline{10}$ und $\underline{40} \rightarrow \underline{34} + \underline{35}$ die Barriere der geometrischen Isomerisierung $\underline{40} \rightarrow \underline{10}$ abzuleiten, ist die Kenntnis der Aktivierungsenergie für die Abfangreaktion $\underline{40} + \underline{41} \rightarrow (\underline{34} + \underline{35})$ erforderlich. Da diese Größe jedoch nicht unmittelbar zugänglich ist, haben wir den entsprechenden Wert für die Diels-Alder Reaktion des trans-Cyclooctens 42 bestimmt.



Präparativ wurde Furanaddukt 43 durch Thermolyse von trans-Cycloocten 42 ³¹⁾ in Furan in einer entsäuerten Glasampulle bei 110°C im Autoklaven dargestellt. Nach vier Stunden wurde die Reaktion abgebrochen und man erhielt nach der Aufarbeitung Furanaddukt 43 in 49 %iger Ausbeute und einer Reinheit von >98 % (GC). Das ^1H -NMR-Spektrum von 43 (Abb. 5) hat fast den gleichen Habitus wie das Spektrum des trans-Cycloheptenfuranadduktes 36. Die trans-Konfiguration der Wasserstoffe 2- und 9-H geht hier ebenfalls eindeutig aus der Nichtäquivalenz der Olefin- und Brückenkopfwasserstoffe hervor. Auch in diesem Fall koppelt nur ein Brückenkopfwasserstoff mit dem benachbarten nicht olefinischen Wasserstoff.

Abb. 5: ^1H -NMR-Spektrum des Furanadduktes 42 (250 MHz, CDCl_3),
 δ (ppm)



Die Kinetik der Thermolyse von 42 in Furan als Lösungsmittel wurde nach der in Kapitel 4. (Seite 143) beschriebenen Methode zwischen 70.7° und 110.1°C durchgeführt. Die Reaktion läuft in Furan als Lösungsmittel quantitativ ab. Aus der gaschromatographisch bestimmten zeitabhängigen Konzentrationsabnahme von 42 ergibt sich die Geschwindigkeitskonstante k' , die sich wegen des großen Furanüberschusses mit dem kinetischen Ansatz einer irreversiblen Reaktion erster Ordnung berechnen läßt. Aus den für verschiedene Temperaturen ermittelten k' -Werten kann man dann durch Division mit der Furankonzentration die spezifischen Geschwindigkeitskonstanten $k_{\underline{42},\underline{43}}$ errechnen (Tabelle 5).

Tabelle 5: Kinetische Daten der Thermolyse von trans-Cyclo-octen 42 in Furan als Lösungsmittel ($[Furan] = 13.79 \text{ mol/l}$).

T (°C)	k' (s ⁻¹ · 10 ⁻⁵) ^{a)}	k _{<u>42</u>,<u>43</u>} (1 · mol ⁻¹ s ⁻¹ · 10 ⁻⁶)
70.7	2.589 ± 0.04	1.877
80.2	5.726 ± 0.02	4.152
90.2	10.93 ± 0.05	7.926
100.8	21.38 ± 0.44	15.50
110.1	42.27 ± 0.44	30.65

a) Die angegebenen Fehler der k'-Werte sind die Standardfehler der Ausgleichsgeraden.

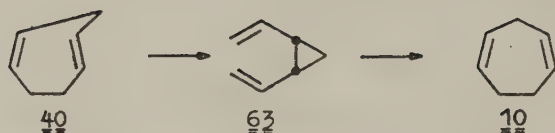
Aus der Arrheniusbeziehung durch Auftragen des Logarithmus von $k_{\underline{42},\underline{43}}$ gegen $1/T$ ergeben sich:

$$E_A = 18.2 \pm 1.4 \text{ kcal/mol} \quad 24)$$

$$A = (0.69 \pm 1.4) \cdot 10^6 \text{ l/mol} \cdot \text{s} \quad 24)$$

Als obere Grenze für die geometrische Isomerisierung $\underline{40} \rightarrow \underline{10}$ resultiert damit ein Wert von ca. 32 kcal/mol und als untere Grenze ca. 14 kcal/mol. Was den Mechanismus dieser Reaktion angeht, so ist neben der direkten Isomerisierung $\underline{40} \rightarrow \underline{10}$ auch ein zweistufiger Weg über das cis-1,2-Divinylcyclopropan $\underline{63}$ denkbar, das unter den Reaktionsbedingungen spontan zum 1,4-Cycloheptadien $\underline{10}$ weiterreagieren würde ⁴¹⁾.

Kraftfeldrechnungen ⁴²⁾ lassen für die direkte Isomerisierung $\underline{40} \rightarrow \underline{10}$ eine Barriere von 32 kcal/mol erwarten ⁴³⁾. Wie die Abfangversuche zeigen, muß die tatsächliche Barriere jedoch



deutlich kleiner sein, womit wir dem zweistufigen Weg den Vorzug geben. Für das cis,trans-1,5-Cyclooctadien konnte ein analoger Reaktionsverlauf über eine doppelte Cope-Umlagerung nachgewiesen werden ⁴⁴⁾.

2.1.9. Thermolyse von syn-Tricyclo[3.2.0.0^{2,4}]heptan 25

Der endo- oder syn-Tricyclus 25, der durch partielle katalytische Hydrierung der Dehydroverbindung 11 gewonnen wurde ¹³⁾, lagert sich bereits bei Temperaturen um 80°C quantitativ in das anti-Isomere 9 um, das seinerseits in der schon diskutierten unter den Bedingungen langsamen Folgereaktion zum Dien 10 weiterreagiert.

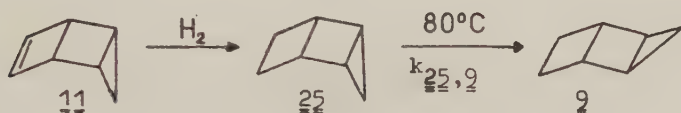


Tabelle 6: Geschwindigkeitskonstanten für die Umlagerung 25 → 9 in der Gasphase ⁴⁰⁾.

T (°C)	$k_{25,9} \cdot 10^5 (\text{s}^{-1})$
71.30	1.31
82.75	5.24
91.99	15.2
102.85	48.9
114.11	153.0
123.50	383.0

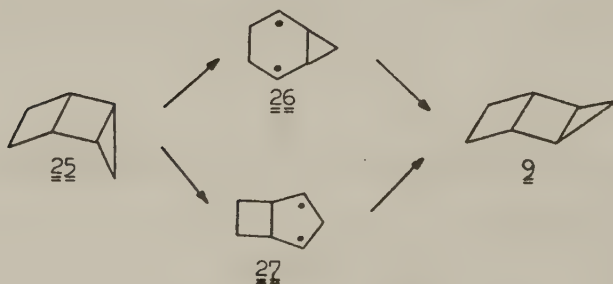
Aus der Temperaturabhängigkeit der in Tabelle 6 aufgeführten in der Gasphase ermittelten Geschwindigkeitskonstanten $k_{25,9}$ wurde die Arrheniusgleichung und daraus die ΔH^* und ΔS^* -Werte abgeleitet.

$$k_{\underline{25}, \underline{9}} = (7.07 \pm 0.66) \cdot 10^{13} \exp. [-(29.5 \pm 0.1) \text{ kcal/mol/RT}] \text{ s}^{-1} \text{ }^{24)}$$

$$\Delta H^\ddagger = 28.8 \pm 0.1 \text{ kcal/mol } ^{24)}$$

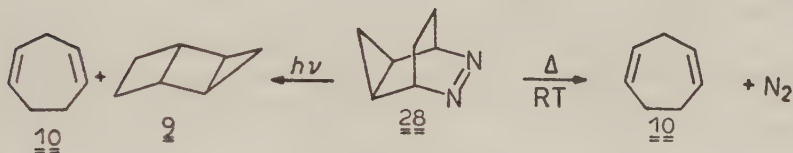
$$\Delta S^\ddagger = 2.42 \pm 0.18 \text{ cal/K} \cdot \text{mol } ^{24)}$$

Die syn $\rightarrow$ anti-Isomerisierung des Tricycloheptans $\underline{25} \rightarrow \underline{9}$ ist über die Diradikale $\underline{26}$ und $\underline{27}$ möglich. Eine Entscheidung haben wir durch die unabhängige Generierung dieser Diradikale gesucht.



2.1.10. Chemische Eigenschaften des Bicyclo[4.1.0]hexan-
 2,5-diyls 26, Photolyse von 6,7-Diazatricyclo
[3.2.2.0^{2,4}]non-6-en 28

Zur Generierung des Diradikals 26 haben wir die Diazaverbin-
 dung 28 ²²⁾ herangezogen. Sie zerfällt bei thermischer Anre-
 gung bereits bei Raumtemperatur im Sinne einer konzertierten
 (2 + 2 + 2)-Cycloreversion in Cyclohepta-1,4-dien 10 und
 Stickstoff ²²⁾.



Bei der photochemischen Anregung von 28 hingegen werden als
 Produkte anti-Tricyclus 9 und Dien 10 beobachtet. Die Photo-
 lyse dieser Diazaverbindung 28 wurde daher eingehend bei ver-
 schiedenen Bestrahlungsbedingungen untersucht. Hierzu wurde
 die Photolyse von 28 in Diethylether, Furan und Gemischen von
 Furan/Diethylether und Furan/Tetrahydrofuran bei -10°C durch-
 geführt. Die Belichtung der verschiedenen Lösungen fand in
 einem Quarzzyylinder statt, der im Zentrum eines Rayonet-Reak-
 tors aufgehängt war. Als Bestrahlungsquelle dienten Lampen der
 Wellenlänge 350 nm. Nach festgelegten Zeitintervallen wurden
 dann die jeweiligen Photolyselösungen gaschromatographisch ana-
 lysiert (siehe experimenteller Teil). Die Analyse zeigte, daß
 bei der Photolyse von 28 in Gegenwart von Furan neben anti-

Tricyclus 9 und Dien 10 auch die Addukte 34 und 35 gebildet wurden. In Tabelle 7 sind die Photolyseergebnisse der einzelnen Lösungen zusammengestellt. Die Photolyse von 28 in kristallinem Zustand erbrachte nur cis,cis-Cycloheptadien 10. Möglicherweise gebildetes cis,trans-Cycloheptadien 40, das sich dann in einer thermischen Sekundärreaktion zum cis,cis-Cycloheptadien 10 umlagert, konnte unter den Reaktionsbedingungen (siehe experimenteller Teil) nicht nachgewiesen werden.

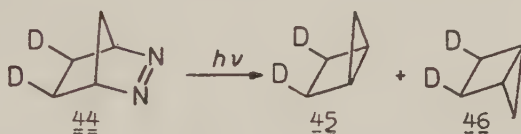
Tabelle 7: Produktverteilung bei der Photolyse von 28 nach 3 Stunden (350 nm, -10°C)

Photolysebedingungen	<u>9</u> (%)	<u>10</u> %	<u>34</u> + <u>35</u> (%)
Diethylether a)	20	80	-
Diethylether/Furan (9:1)	16	80	4
Diethylether/Furan (1:1)	15	68	17
Tetrahydrofuran/Furan (9:1)	13	83	4
Furan	13	64	23
Kristall a)	-	100	-

a) Quecksilberhochdruckbrenner HPK125 Philips, -20°C, Pyrex.

Unterstellt man, daß bei allen Photolysen von 28, das Diradikal 26 gebildet wird, dann zeigt 26 in flüssiger und kristalliner Phase ein sehr unterschiedliches Verhalten. Für die Bildung des anti-Tricyclus 9 aus der Diazaverbindung 28 ist eine wahrscheinlich auf der Stufe des Diradikals 26 erfolgende Ringinversion des Sechsringes notwendig. In der kristallinen Phase scheint die konformative Beweglichkeit eingeschränkt zu sein,

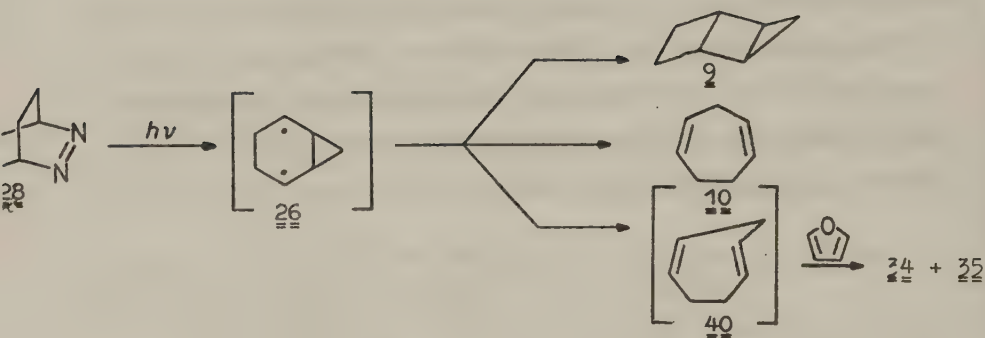
so daß die Ringinversion nicht stattfinden kann und somit kein 9 entsteht. Als dominierende Reaktion beobachtet man jetzt nur noch die Öffnung des Dreiringes in 26, die ohne größere Konformationsänderung zum cis,cis-Cycloheptadien 10 führt. Wenn diese Erklärung richtig ist, dann sollte in kristalliner Phase auch die Bildung von trans,cis-Cycloheptadien 40 unterdrückt werden. Bisher konnte diese Möglichkeit aus experimentellen Gründen noch nicht überprüft werden.



a) Benzol	1	:	1.5
b) Kristall	1	:	0.5

Ähnliche Ergebnisse haben auch Roth und Martin ³²⁾ bei der Photolyse der Diazaverbindung 44 in flüssiger und kristalliner Phase erhalten. Bei der Photolyse von 44 in der Gasphase (350 - 760 Torr) sowie in Lösung (Benzol) erhielten die Autoren die beiden stereoisomeren Bicyclopentane 45 und 46 im Verhältnis 1 : 1,5. Bei der Bestrahlung in kristalliner Phase überwiegt dagegen das Stereoisomere 45, dessen Geometrie im Ausgangsmaterial 44 schon optimal vorgebildet ist.

Die Ergebnisse der Photolyse von 28 (Tabelle 7) zeigen ferner, daß außer dem Tricyclus 9 und cis,cis-Cyclohepta-1,4-dien 10 auch cis,trans-Cyclohepta-1,4-dien 40 gebildet wird. Die Bildung von 40 wurde wieder durch Abfangen mit Furan nachgewiesen. Bei der thermischen Zersetzung der Diazaverbindung 28 in reinem

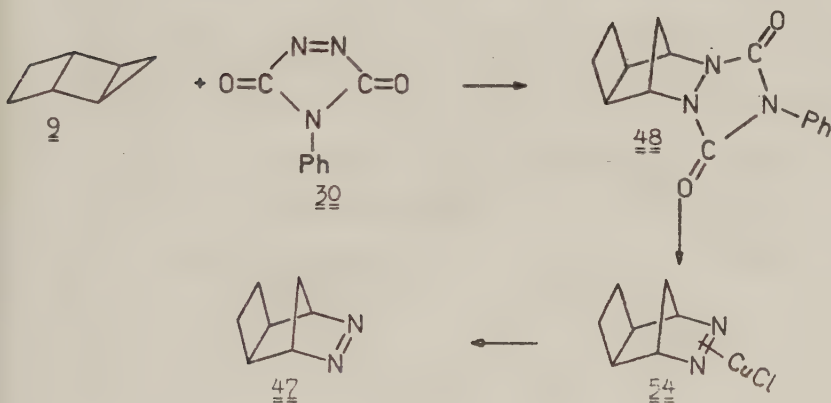


Furan, die bereits bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden vollständig abläuft, wird als einziges Produkt nur cis, cis-Cycloheptadien 10 beobachtet. Das Ausbleiben der Furanadukte 34, 35 weist darauf hin, daß bei der thermischen N_2 -Abspaltung kein cis,trans-Cycloheptadien 40 gebildet wird und diese Reaktion eine konzertierte Retro-Diels-Alder-Reaktion darstellt.

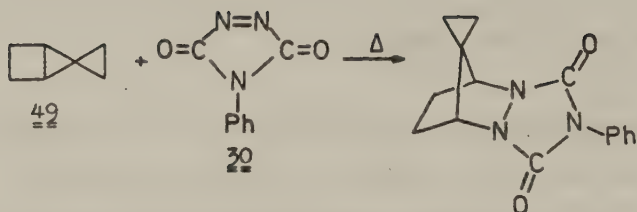
2.1.11. Chemische Eigenschaften des Bicyclo[3.2.0]heptan-2,4-diyls 27, Photolyse und Thermolyse von 7,8-Diazatricyclo[4.2.1.0^{2,5}]non-7-en 47

Eine potentielle Vorstufe zur Generierung des mit 26 isomeren Diradikals 27 ist die noch unbekannte Diazaverbindung 47. Unser Synthesepplan wird in Schema 4 vorgestellt.

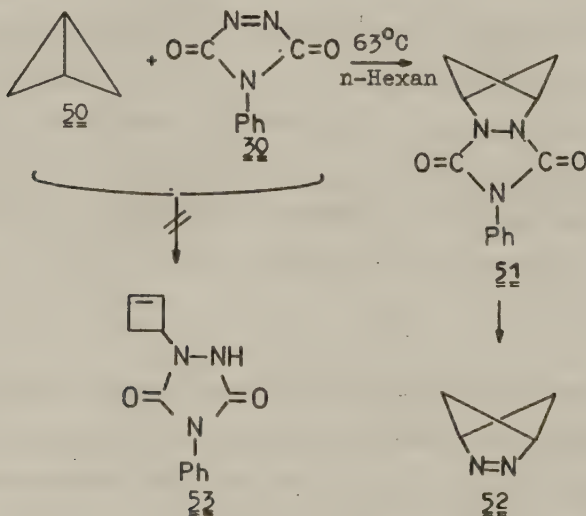
Schema 4:



Der entscheidende Schritt zur Realisierung unseres Planes ist die Cycloaddition von Triazolindion 30 an den Tricyclus 9. Für diese Cycloaddition von 30 an die zentrale Cyclopropanbindung des Bicyclo[2.1.0]pentan-Systems gibt es bereits ein Beispiel ³³⁾. Allerdings gelang bisher nur die Addition an die hochgespannte Spiroverbindung 49.



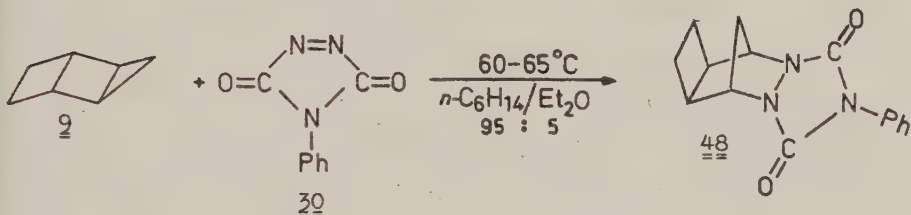
Im Bicyclo[2.1.0]pentan selbst wurde die Bildung des entsprechenden Cycloadduktes trotz Reaktion mit Triazolin-2-on 30 nicht beobachtet. Chang und Dougherty ³⁴⁾ berichteten kürzlich, daß Triazolin-2-on 30 in unpolaren Lösungsmitteln an die gespannte zentrale C-C-Bindung des Bicyclo[1.1.0]butans 50 thermisch addiert. Als einziges Produkt wurde nur Addukt 51 isoliert.



Andere konkurrierende Reaktionen ³⁵⁾, wie z.B. die "en-Reaktion" zum Cyclobutanderivat 53 konnten unter diesen Bedingungen vollständig unterdrückt werden. Durch konventionellen Abbau

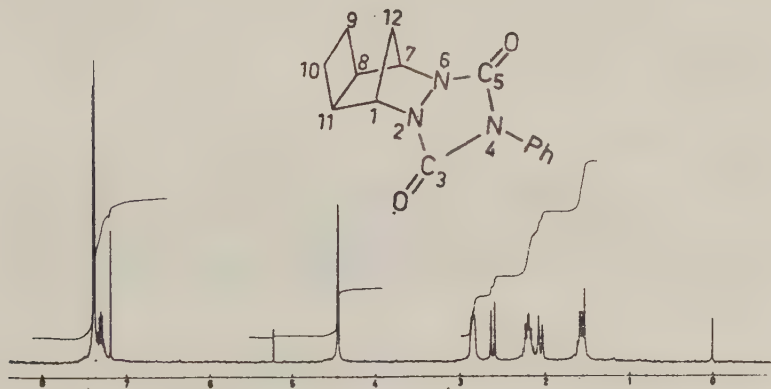
von 51 konnte dann Diazaverbindung 52 in 65 %iger Ausbeute dargestellt werden ³⁴).

Wir erhielten bei der Reaktion von Tricyclus 9 mit Triazolin -
dion 30 nach drei bis vier Tagen bei 60° - 65°C einen weiß-
lich gelben Feststoff in 50 %iger Ausbeute.



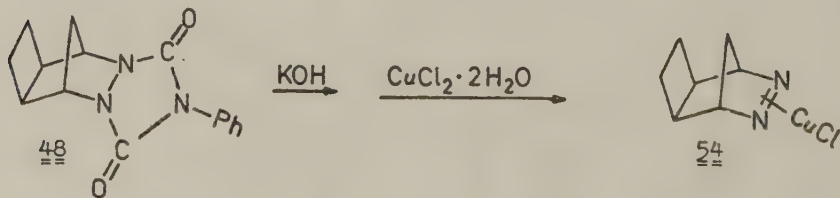
Aufgrund der Spektren (siehe experimenteller Teil) ordneten
wir diesem Feststoff die Struktur 48 zu. Besonders charakte-
ristisch ist das 250-MHz-¹H-NMR-Spektrum (Abb. 6), das die
für das Cycloaddukt 48 erwarteten Signale zeigt.

Abb. 6: ¹H-NMR-Spektrum von 48 (250 MHz, CDCl₃, TMS), δ (ppm)



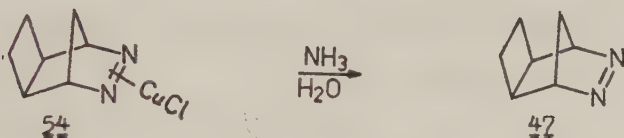
Besonders wichtig für die Zuordnung war, daß im Spektrum von 48 keine Absorptionen im Bereich der Cyclopropan- und Vinylwasserstoffe auftreten. Dafür tritt bei $\delta = 4.45$ ppm die Absorption von Brückenkopfprotonen (1-H, 7-H) auf. Bemerkenswert ist auch die auftretende Kopplungskonstante von 11.3 Hz für zwei Protonen, die sich deutlich in ihrer chemischen Verschiebung unterscheiden. Eine ähnlich große Kopplungskonstante wird für die geminalen Protonen der Methylenbrücke im Norbornensystem beobachtet ³⁶⁾. Die vorliegenden spektroskopischen Daten von 48 lassen keine Aussage über die stereochemische Anordnung des Cyclobutanringes zu. Anders als in Schema 4 abgebildet, könnte der Cyclobutanring auch endo verknüpft sein. Die Entscheidung hierüber war erst auf der Stufe der Diazaverbindung 47 möglich.

Im nächsten Schritt der Synthese erfolgte die Verseifung der cyclischen Imidstruktur in 48 mit Kaliumhydroxid unter Abspaltung von CO_2 . Die entstehende cyclische Hydrazoverbindung wurde mit Kupfer-(II)-chlorid ohne Isolierung zum Kupfer-(I)-chloridkomplex 54 oxidiert ²²⁾.



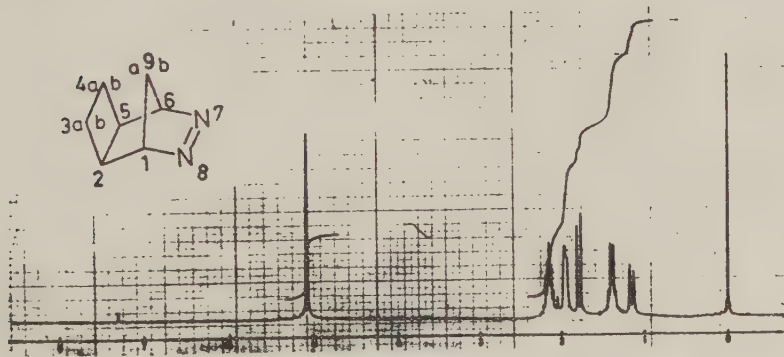
Nach Aufarbeitung erhielt man 54 als bräunlich roten Feststoff in 97 %iger Ausbeute.

Die Synthese der freien Diazaverbindung 47 gelang dann, durch Umsetzung des Kupferkomplexes 54 mit gesättigter wäßriger Ammoniaklösung ²²⁾.



Nach Aufarbeitung erhielt man farblose Kristalle in 47 %iger Ausbeute. Die eindeutige Identifizierung von 47 wurde aufgrund der spektroskopischen Daten vorgenommen (siehe experimenteller Teil). Besonders charakteristisch ist das 250-MHz-¹H-NMR-Spektrum (Abb. 7).

Abb. 7: ¹H-NMR-Spektrum der Diazaverbindung 47
(250 MHz, CDCl₃, TMS), δ (ppm)



In Analogie zu ähnlichen Systemen ²²⁾ erkennt man die Brückenkopfprotonen (1-H, 6-H) bei $\delta = 5.08$ ppm und die deutlich unterschiedliche chemische Verschiebung der beiden zum AB-Spek-

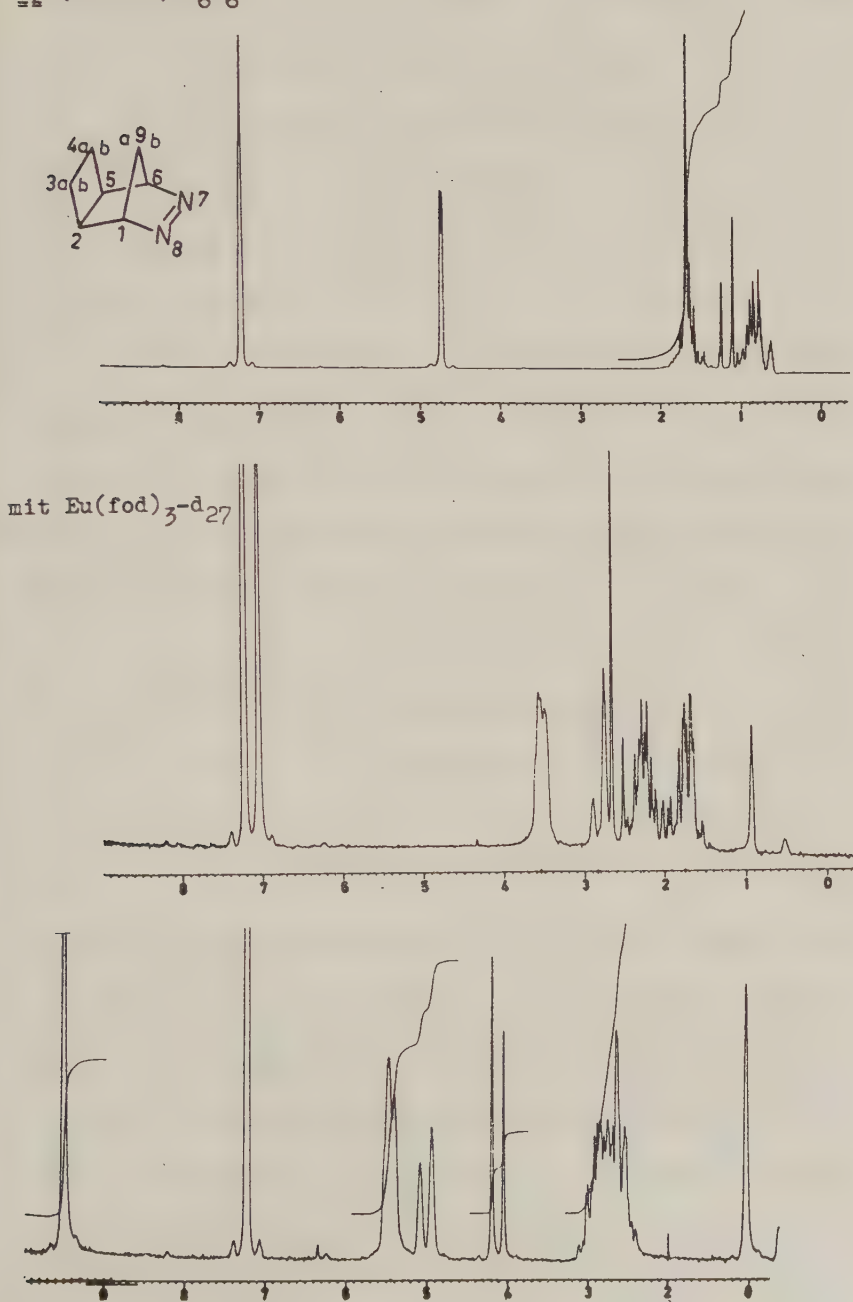
trum aufspaltenden geminalen Protonen (9_a-H , 9_b-H , $J_{9,9'} = 11.4 \text{ Hz}$). Wie Beispiele in der Literatur belegen ³²⁾ wird der endo-ständige Wasserstoff (9_b-H) nach hohem Feld und der exo-ständige (9_a-H) dagegen zu tiefem Feld verschoben. Aus den gleichen Gründen sollten die Wasserstoffe 3b und 4b bei höherem Feld als 3a und 4a absorbieren.

Die Protonenzuordnungen wurden durch Doppelresonanzexperimente bestätigt (Abb. 8).

Abb. 8: Doppelresonanzversuche von 47 (250 MHz, CDCl_3), (Pfeile kennzeichnen den Ort der jeweiligen Einstrahlung).



Abb. 9: Einfluß von $\text{Eu(fod)}_3\text{-d}_{27}$ auf das ^1H -NMR-Spektrum von 4,7 (80 MHz, C_6D_6)



Strahlt man mit einem 2. R.F.-Feld bei $\delta = 1.78$ ppm (9-H_a , d, $J_{9,9'} = 11.4$ Hz) ein, so erscheint anstelle des Dubletts bei $\delta = 1.15$ ppm (9-H_b , $J_{9,9'} = 11.4$ Hz) ein breites Singulett. Bei umgekehrter Einstrahlung wird das Dublett bei $\delta = 1.78$ ppm (9-H_a) zu einem breiten Singulett. Die Einstrahlung bei $\delta = 1.95$ ppm (2-H , 5-H) hat zur Folge, daß sich das Multiplett bei $\delta = 1.38$ ppm (3-H_b , 4-H_b) zu einem Dublett mit $J_{3,3'}$ bzw. $J_{4,4'} = 6.4$ Hz vereinfacht. Hierbei handelt es sich um die geminalen Kopplungen der 3- bzw. 4-Methylenprotonen. Zusätzlich wird bei der Einstrahlung bei $\delta = 1.95$ ppm (2-H , 5-H) ein Dublett von Triplets bei $\delta = 1.15$ ppm (9-H_b) mit $J_{9,9'} = 11.8$ Hz und $J = 2.5$ Hz beobachtet. In diesem Fall liegt eine "long-range"-Kopplung zwischen endo 2- bzw. 5-H und endo 9_b-H vor (W.-Anordnung). Bei Entkopplung des Multipletts bei $\delta = 1.38$ ppm (3-H_b , 4-H_b) als breites Signal. Bei umgekehrter Einstrahlung beobachtet man nur den Wegfall einzelner Kopplungen beim Multiplett $\delta = 2.14$ ppm (3-H_a , 4-H_a). Dies steht im Einklang damit, daß bei vicinalen Ringprotonen $J_{\text{cis,cis}}$ ($2\text{-}, 5\text{-H}$ zu $3a\text{-}, 4a\text{-H}$) größer ist als $J_{\text{trans,trans}}$ ($2\text{-}, 5\text{-H}$ zu $3b\text{-}, 4b\text{-H}$).

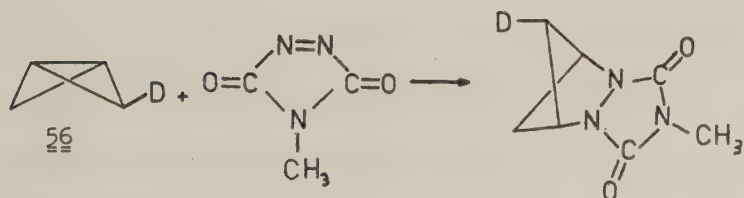
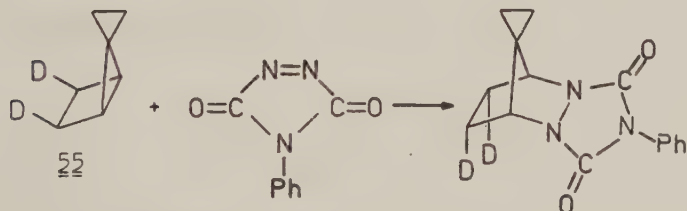
Die stereochemische Zuordnung bei Diazaverbindung 47 ist durch Versuche mit einem NMR-Verschiebungsreagenz gesichert (Abb. 9).

Die in Tabelle 8 aufgeführten induzierten paramagnetischen Verschiebungen Δ_i sind eine Funktion des räumlichen Abstandes und Winkels zwischen dem an der Azogruppe koordinativ gebundenen Europium und den beobachteten Wasserstoffen. Sie stimmen mit der vorgeschlagenen exo-Konfiguration des anellierten Cyclobutanringes von 47 überein. Für das entsprechende endokonfigurierte Diastereomere von 47 hätte man z.B. einen wesentlich größeren Relativwert von Δ_i für die Wasserstoffe 3-H_a , 4-H_a erwartet.

Tabelle 8: Durch $[D_{27}] Eu(fod)_3$ induzierte paramagnetische Verschiebungen Δ_i im 1H -NMR-Spektrum von 47 (80 MHz, C_6D_6)

Wasserstoffe	Δ_i	
	(ppm)	(%)
1-, 6-H	8.76	100
2-, 5-H	6.84	78
3-H _a , 4-H _a	2.29	26
3-H _b , 4-H _b	3.10	35
9-H _a	5.32	61
9-H _b	7.94	91

Die getroffene stereochemische Zuordnung von 47 steht im Einklang mit in der Literatur aufgeführten Reaktionen, bei denen Triazolindione stereospezifisch addieren ³³⁾³⁷⁾.

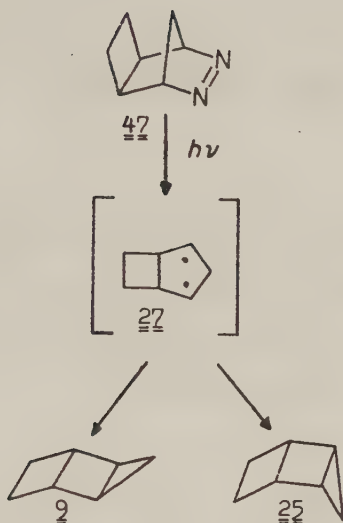


Sowohl bei Spiroverbindung 55 als auch beim deuterierten Bicyclo[1.1.0]butan 56 erfolgt die Addition des entsprechenden Triazolindions stereospezifisch und zwar unter Inversion der Ausgangskonfiguration.

Auch die durchgeführten Photolysen (Schema 5) bekräftigen unsere getroffene stereochemische Zuordnung von Diazaverbindung 47. Hierbei ist besonders der Vergleich der Photolysen von 47 in flüssiger und kristalliner Phase aufschlußreich. In allen unter den in Schema 5 angegebenen Bedingungen durchgeführten Photolysen beobachtet man 9 und 25 als Reaktionsprodukte. In Lösung variiert das Produktverhältnis von 9 und 25 nur wenig in Abhängigkeit von den Photolysebedingungen. Bei der Zugabe von Benzophenon erhöht sich in geringem Maß die Ausbeute von 25. Eine Steigerung des Verhältnisses 25 : 9 auf nahezu 1 : 1 beobachtet man bei der Photolyse von 47 in kristalliner Phase. Mit dieser Photolyse hat man nun auch einen präparativ gangbaren Weg, den anti-Tricyclus 9 in den syn-Tricyclus 25 zu überführen.

Unterstellt man wiederum, daß bei allen Photolysen von 47 das Diradikal 27 durchlaufen wird, so bedeutet dies, daß in der kristallinen Phase die konformative Beweglichkeit von 27 ebenfalls eingeschränkt zu sein scheint. Es erfolgt daher nicht mehr bevorzugt - wie in Lösung - Ringinversion von 27 zum anti-Tricyclus 9, sondern auch zu fast gleichen Anteilen der sofortige Ringschluß zum syn-Tricyclus 25. Dies deckt sich mit den schon vorher erwähnten Beobachtungen von Roth und Martin ³²⁾

Schema 5

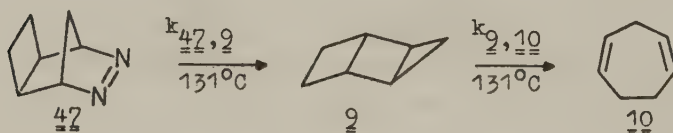


a) Benzol			
350 nm	85	:	15
b) Benzol			
HPK 125*	85	:	15
c) Benzol			
Ph ₂ CO	81	:	19
350 nm			
d) Benzol			
1,3-Cyclohexadien	85	:	15
350 nm			
e) Kristall			
HPK 125*	53	:	47

*Quecksilberhochdruckbrenner der Firma Philips

bei der Photolyse der markierten Diazaverbindung 44 in flüssiger und kristalliner Phase (Seite 33). Außerdem zeigt das Nichtauftreten von cis,cis-Cycloheptadien 10 bei den Photolysen von 47 an, daß das Diradikal 27 im Gegensatz zu dem aus Diazaverbindung 28 generiertem Isomeren 26 keine Ringöffnung erfährt.

Im Gegensatz zu 28 ist Diazaverbindung 47 eine thermisch relativ stabile Verbindung, die erst bei Temperaturen um 130°C unter Stickstoffabspaltung in den anti-Tricyclus 9 zerfällt, der unter den Reaktionsbedingungen in einer langsamen Folge-reaktion zum Dien 10 weiterreagiert.



Die Reaktionssequenz $47 \rightarrow 9 \rightarrow 10$ konnte durch eine kinetische Untersuchung der Thermolyse von 47 nach der in Kapitel 4. (Seite 143) beschriebenen Methode bei 131°C verifiziert werden. Aus der gaschromatographisch bestimmten zeitabhängigen Konzentrationsabnahme von 47 (Tabelle 9) ergibt sich die Geschwindigkeitskonstante $k_{47,9} = (4.58 \pm 0.12) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, die mit dem kinetischen Ansatz einer irreversiblen Reaktion erster Ordnung berechnet worden ist.

Tabelle 9: Zeitabhängigkeit des Produktverhältnisses bei der Thermolyse von 47 bei 131°C a).

t (s)	<u>47</u> (%)	<u>9</u> (%) exp. ber.	<u>10</u> (%) exp. ber.
0	100	- -	- -
900	95.6	4.5 3.9	0.1
2700	88.6	10.5 10.5	0.9 1.0
6000	76.2	19.6 19.6	4.2 4.2
12000	58.4	28.1 28.5	13.5 13.8
18000	43.6	31.0 30.8	25.4 25.3

a) Für 47 → 9 → 10 berechnete Konzentrationen mit

$$k_{\underline{47},\underline{9}} = 4.58 \cdot 10^{-5} \text{s}^{-1} \text{ und } k_{\underline{9},\underline{10}} = 6.4 \cdot 10^{-5} \text{s}^{-1}$$

Mit Hilfe des kinetischen Ansatzes für Folgereaktionen ⁴⁵⁾

wurden für $k_{\underline{47},\underline{9}} = 4.58 \cdot 10^{-5} \text{s}^{-1}$ mit verschiedenen Werten

von $k_{\underline{9},\underline{10}}$ das Produktverhältnis von 47, 9 und 10 berechnet.

Eine optimale Anpassung der berechneten an die experimentel-

len Konzentrationen (Tab. 9) erhielt man mit $k_{\underline{9},\underline{10}} = 6.4 \cdot 10^{-5} \text{s}^{-1}$

Aus den kinetischen Parametern der Umlagerung 9 → 10 berechnet

sich für die Temperatur von 131°C $k_{\underline{9},\underline{10}} = 5.5 \cdot 10^{-5} \text{s}^{-1}$ (in der Gasphase) bzw. $7.4 \cdot 10^{-5} \text{s}^{-1}$ (in Furan).

Diazaverbindung 47 reagiert demnach ausschließlich zu dem

tricyclischen Kohlenwasserstoff 9. Offensichtlich wird inter-

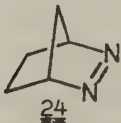
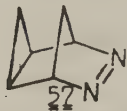
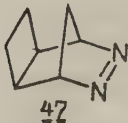
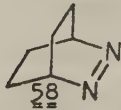
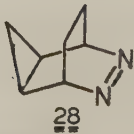
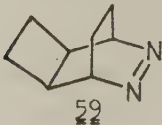
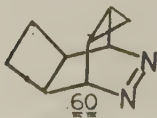
mediär wie bei der Photolyse das Diradikal 27 gebildet, das

auch unter thermischen Bedingungen nur den Ringschluß zum Tri-

cycloheptan 9 eingeht. Möglicherweise gebildetes syn - 25 ent-

zieht sich dem experimentellen Nachweis, da die thermische Umlagerung $\underline{25} \rightarrow \underline{9}$ schnell unter den Reaktionsbedingungen ist.

Tabelle 10: Aktivierungsparameter der Stickstoffabspaltung in bi- und polycyclischen Diazaverbindungen ³⁸⁾.

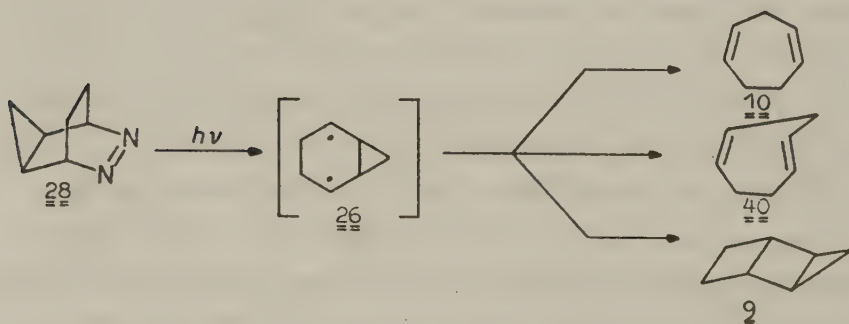
	$k(s^{-1})(131^{\circ}C)$	$E_A(kcal/mol)$	$\log A$
	$4.94 \cdot 10^{-6}$	37.2	14.81
	5 a)	17.7	-
	$4.58 \cdot 10^{-5}$	-	-
	$1.68 \cdot 10^{-9}$	44.5	15.29
	3.18 141.03	15.9 22.1	9.10 14.1
	$4.15 \cdot 10^{-6}$	39.3	15.87
	$1.58 \cdot 10^{-7}$	42.5	16.18

a) extrapoliert aus den in Lit. 46) angegebenen Geschwindigkeitskonstanten.

Interessant ist der Vergleich der thermischen Stabilität von 47 mit den in Tabelle 10 aufgeführten, strukturell verwandten Diazaverbindungen ³⁸⁾. Der Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten bei 131°C zeigt, daß der anellierte Cyclobutanring in 47 eine Erhöhung der Geschwindigkeit der N₂-Abspaltung lediglich um den Faktor 9 gegenüber dem Stammsystem 24 bewirkt, während beim entsprechenden Cyclopropanderivat 57 eine drastische Steigerung der Reaktivität um den Faktor von 10⁶ beobachtet wird. Der große Einfluß des Cyclopropanrings wird mit der günstigen Stellung der Cyclopropan-"Walsh"-Orbitale erklärt, die eine konzertierte N₂-Abspaltung im Sinne einer Retro-Homo-Diels-Alder-Reaktion erlauben. Die strukturellen Voraussetzungen sind für einen solchen konzertierten Prozeß nur im Falle der exo-Position des Cyclopropanrings (bezüglich der Azofunktion) gegeben. Wie der Vergleich der Reaktivität von 59 und 60 zeigt, hat der endo-ständige Dreiring keinen nennenswerten Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Der Effekt des exo-ständigen Cyclobutanrings auf die N₂-Abspaltung ist wesentlich geringer. Der von uns gefundene Effekt in 47 (Reaktivitätserhöhung um den Faktor 9) ist kleiner als in den entsprechenden Diazabicycloocten-Systemen 58 und 59, in denen der Faktor 2470 beträgt. Außer der Reaktivität zeigt auch die Produktverteilung, daß der Cyclobutanring nicht an der Abspaltung des Stickstoffs in 47 beteiligt ist.

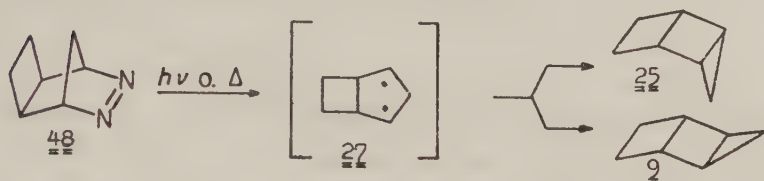
2.1.12. Diskussion der Ergebnisse

Die unabhängige Generierung der Diradikale 26 und 27 aus den Diazaverbindungen 28 und 47 läßt nun folgende Rückschlüsse für die uns interessierenden Reaktionen der Tricycloheptane 9 und 25 zu. Aus der Produktverteilung bei der Photolyse von 28 (Tabelle 7, Seite 32) geht hervor, daß das unter diesen Bedingungen gebildete Diradikal 26 vorwiegend Ringöffnung zum cis-, cis- und cis,trans-1,4-Cycloheptadien 10 bzw. 40 und nur zu maximal 20 % einen Ringschluß zum anti-Tricycloheptan 9 eingeht. Daher kann 26 kein Intermediärprodukt bei der thermischen Umlagerung 25→9 sein.



Das Diradikal 27 zeigt dagegen photochemisch ausschließlich Umlagerung zu den syn- und anti-Tricycloheptanen 25 und 9. Bei thermischer Anregung beobachtet man nur anti-Tricycloheptan 9,

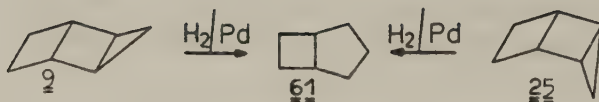
das sich unter den Reaktionsbedingungen in das cis,cis-Cycloheptadien 10 umlagert. Möglicherweise gebildetes syn-25 ist unter den Thermolysebedingungen nicht stabil und entzieht sich damit dem experimentellen Nachweis.



Offensichtlich ist Diradikal 27 und nicht 26 ein Intermediärprodukt der Umlagerung 25 $\rightarrow$ 9.

Aufgrund der unterschiedlichen Produktverteilung von cis,cis und cis,trans-1,4-Cycloheptadien 10 und 40 bei der thermischen Umlagerung von 9 und der Ringöffnung von Diradikal 26 ist 26 als Zwischenstufe der Umlagerung 9 $\rightarrow$ 10 + 40 wenig wahrscheinlich. Die konzertierte Natur dieser thermischen Umlagerung von 9 ergibt sich aus den kinetischen und thermodynamischen Parametern von 25 und 9. Die thermische Umlagerung von 25 bzw. 9 folgt jeweils in der Gasphase einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung mit $\Delta H^*_{25} = 28.8$ bzw. $\Delta H^*_9 = 32.4$ kcal/mol ⁴⁰⁾.

Die sehr unterschiedliche kinetische Stabilität von 25 und 9 war der Anlaß die Grundzustandsenergien der Isomeren zu bestimmen. Die katalytische Hydrierung von 25 und 9 führt zum Bicyclo[3.2.0]heptan 61.



$$-\Delta H = 55.6 \text{ kcal/mol} \quad -\Delta H = 64.1 \text{ kcal/mol}$$

Mit Hilfe von Hydrierwärme-Messungen ⁴⁷⁾ konnte die Differenz der Bildungsenthalpie der beiden Tricyclen 9 und 25 zu 8.5 kcal/mol bestimmt werden. Um diesen Betrag ist der syn-Tricyclus 25 weniger stabil als der anti-Tricyclus 9. Diese Enthalpie-Differenz erklärt auch den quantitativen Ablauf der thermischen Umlagerung 25 $\rightarrow$ 9. Nach langen Thermolysezeiten konnte 25 experimentell im Produktgemisch nicht mehr nachgewiesen werden (GC'-Nachweisgrenze - 0.1 %).

Nach Kraftfeldrechnungen von W.R. Roth ⁴²⁾ ist diese Energiedifferenz nicht auf die nicht-bindenden Wechselwirkungen der syn-ständigen Cyclopropan- und Cyclobutan-Wasserstoffe in 25 zurückzuführen. Der Wert ist auch deutlich größer als der für die analogen Tricyclen A und B ⁴⁴⁾, bei denen die Bildungsenthalpien durch Messung der Verbrennungswärmen bestimmt wurden. Hier sind die experimentellen und berechneten Werte in guter Übereinstimmung.



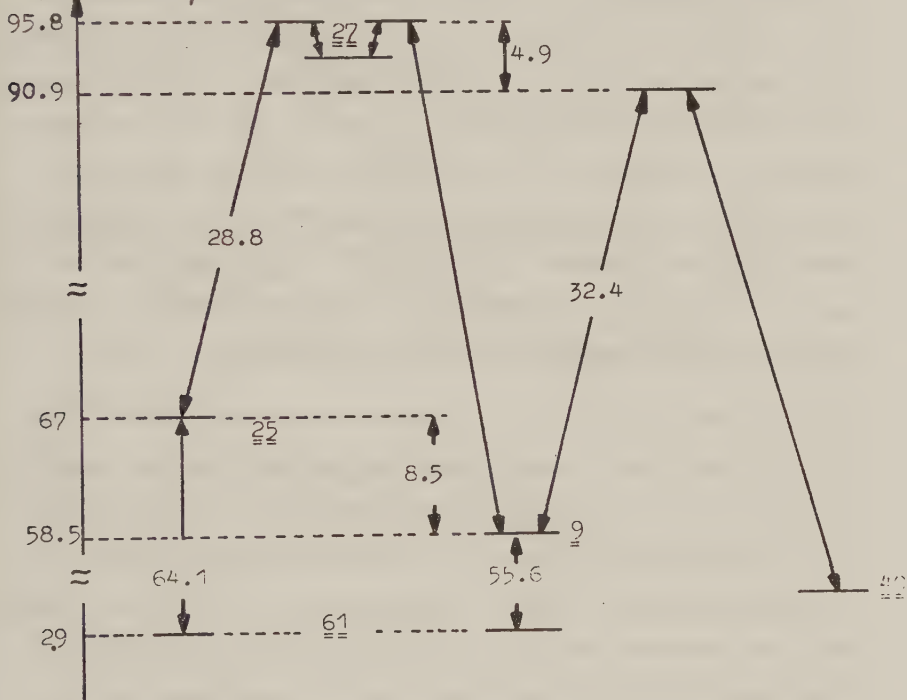
A



B

Aus den bekannten thermodynamischen und kinetischen Daten lässt sich folgendes Energieprofil (Abb. 10) erstellen, das den konzentrierten Verlauf der Umlagerung des anti-Isomeren 9 wesentlich unterstützt.

Abb. 10: Energieprofil der Umlagerung 9
 ΔH (kcal/mol)



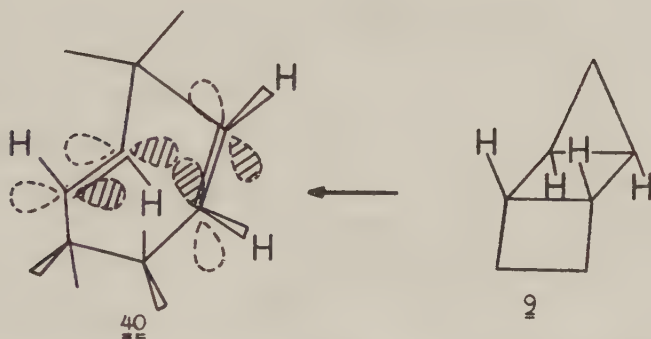
Wie aus Abbildung 10 zu erkennen ist, erfolgt die Umlagerung des anti-Isomeren 9 unter Bedingungen, die die Bildung des Diradikals 27 nicht zulassen. Der Übergangszustand der Umlagerung von 9 ist energetisch um 4.9 kcal/mol tiefer als der der syn-anti-Isomerisierung 25 $\rightarrow$ 9. Um diesen Betrag ist der Übergangszustand offensichtlich resonanzstabilisiert. Damit

ist die Umlagerung von 9 energetisch als ein konzertierter Prozeß ausgewiesen.

Wie zusätzlich durch die Abfangreaktionen bewiesen worden ist, führt die Thermolyse von 9 hauptsächlich zu cis,trans-Cycloheptadien 40. Die Bildung von 40 erfüllt die stereochemische Bedingung für einen konzertierten Reaktionsverlauf im Sinne einer ($\sigma_a^2 + \sigma_s^2$)-Reaktion nach Woodward und Hoffmann. Dieser Reaktionstyp, dem bei (2 + 2)-Cycloadditionen im allgemeinen keine größere Bedeutung zukommt, scheint jetzt das Reaktionsgeschehen zu bestimmen. Verständlich wird dieses Verhalten, wenn man im anti-Tricyclosheptan 9 die Bicyclo[2.1.0]pentaneinheit als ein Homocyclobuten auffaßt. Die Ringöffnung zu cis,trans-1,4-Dienen entspricht dann der durch viele Beispiele belegten konrotativen Ringöffnung des Cyclobutens ²⁾³⁾.

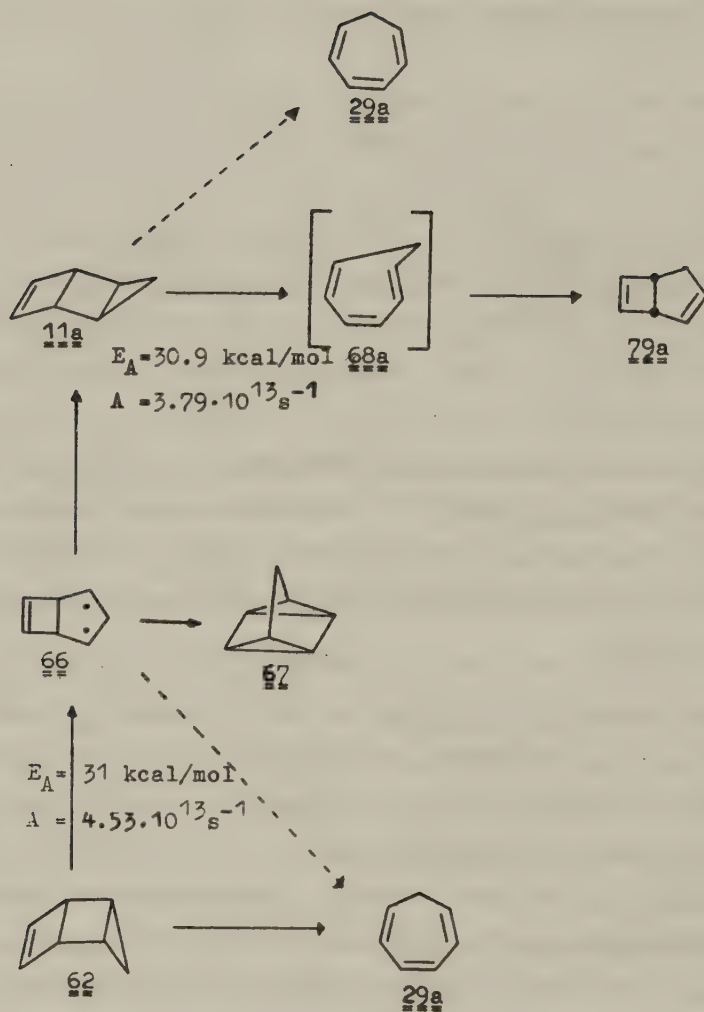
Wie aber läßt sich verstehen, daß anti- und syn-Isomere einen völlig verschiedenen Reaktionsverlauf nehmen? Eine Antwort ergibt sich aus der Inspektion der Geometrie des bei einem syn-chronen Prozeß resultierenden cis,trans-1,4-Cycloheptadiens 40. Die Ebenen der beiden Doppelbindungen stehen hier nahezu senkrecht aufeinander, wobei die p-Orbitale der trans-Doppelbindung eine fast "äquatoriale" und die der cis-Doppelbindung eine fast "axiale" Position einnehmen. Damit aber wird deutlich, daß die trans-Doppelbindung nur die Rolle der suprafacialen Komponente übernehmen kann, was zwangsläufig zu einem anti-konfiguriertem Tricyclus führen muß. Dem syn-Isomeren 25 steht kein Reaktionsweg zur Verfügung, der eine hinreichende Wechselwirkung symmetriegerechter Orbitale zuläßt, womit hier

ein zweistufiger Reaktionsweg erzwungen wird.



Ein ähnliches unterschiedliches Verhalten findet man bei den Verbindungen 11a, 62 und 64 ⁴⁹⁾, das man wiederum jeweils mit einem Diradikalprozeß in der syn-Serie (62, 65) und in der anti-Serie (11a, 64) mit einer konzertierten Cycloreversion erklären kann.

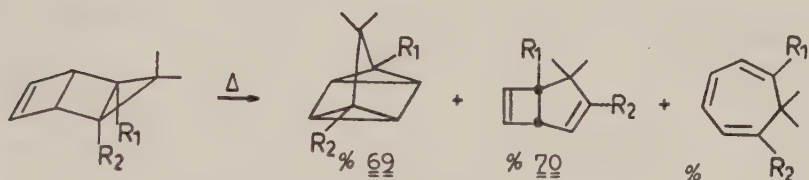
In den Systemen 11a und 62 gab sich das Diradikal 66 durch die mit der syn $\rightarrow$ anti-Isomerisierung 62 $\rightarrow$ 11a konkurrierende Umlagerung zum Quadricyclan 67 zu erkennen. Versuche, das für die Umlagerung 11a $\rightarrow$ 29a + 79a postulierte cis,cis,trans-Cycloheptatrien 68 mit Hilfe von Furan, 2,3-Dimethylbutadien oder 1,2,3,4-Tetraphenyl-1,3-cyclopentadien-5-on (Tetracyclon) abzufangen, sind bisher erfolglos geblieben ⁵⁰⁾. Anders als im cis,trans-Cycloheptadien 40 sind offensichtlich die Folgereaktionen (trans $\rightarrow$ cis-Isomerisierung und monomolekulare Elektrocyclisierung) hierfür in diesem Fall zu schnell.



Im Hinblick auf die Möglichkeit, daß auch im anti-Tricyclohepten-System diradikalische Prozesse bedeutsam werden, ist es instruktiv die Umlagerung von 11a mit der substituierten Derivate zu vergleichen. Wie Tabelle 11 zeigt ⁵¹⁾, nimmt mit

zunehmender Stabilisierung der zu 66 analogen Diradikale durch Substituenten die relative Bedeutung des nicht-konzertierten Reaktionsweges zu, erkennbar an der steigenden Quadricyclan- ausbeute 69 und dem sinkenden Bicyclo[3.2.0]heptadien Anteil 70.

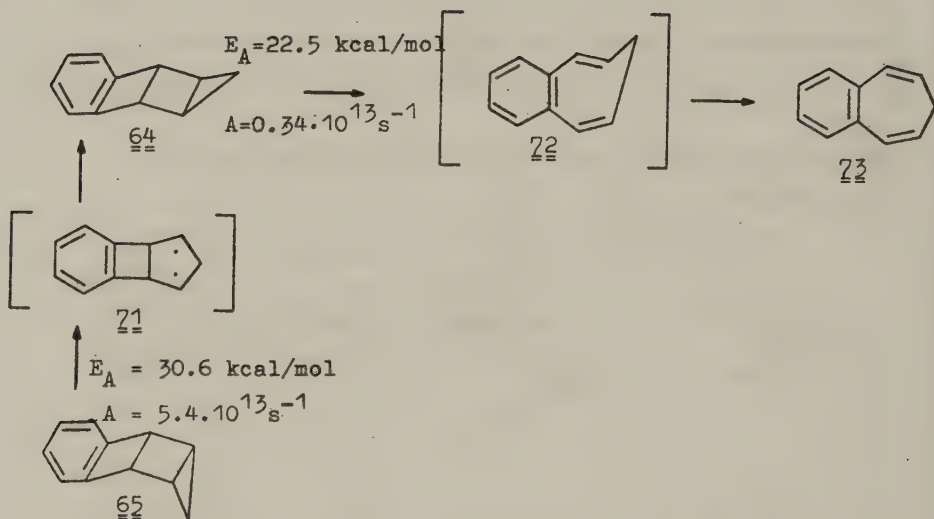
Tabelle 11: Produktenverteilung bei der Thermolyse von Substituierten



a: $R_1 = \text{CH}_3$; $R_2 = \text{CH}_3$	-	43	57
b: $R_1 = \text{CH}_3$; $R_2 = \text{Ph}$	30	20	50
c: $R_1 = \text{Ph}$; $R_2 = \text{Ph}$	100	-	-

Der konzertierte und nicht-konzertierte, diradikalische Prozeß liegen in diesen Fällen offensichtlich energetisch sehr nahe beieinander und lassen sich durch geeignete Substituenten steuern.

Die Benzobicycloheptane 64 und 65 ⁴⁹⁾ lagern sich beide zu Benzocycloheptatrien um, allerdings mit sehr unterschiedlichen Aktivierungsparametern. Die geringe Aktivierungsbarriere der anti-Verbindung erlaubt den experimentellen Nachweis der syn $\rightarrow$ anti-Isomerisierung 65 $\rightarrow$ 64 nicht. In Analogie zu den Tricyclen 9, 25 und 11, 62 ist es aber naheliegend wieder die Bildung eines intermediären cis,cis,trans-Benzocycloheptatrien 72 bzw. eines Diradikals 71 zu postulieren.



Während die Umlagerungen der syn-Verbindungen 25, 62 und 65 sehr ähnliche Aktivierungsenergien besitzen, unterscheiden sich die Aktivierungsenergien in der anti-Serie 2, 11a und 64 wesentlich voneinander. Auch dieses kann wieder als Zeichen konzertierter Reaktionswege gedeutet werden. Der konzertierte Reaktionskanal profitiert augenscheinlich von der im geschwindigkeitbestimmenden Übergangszustand freiwerdenden steigenden Ringspannung: Cyclobutan ($26.1 \text{ kcal/mol}^{48}$), Cyclobuten ($28.5 \text{ kcal/mol}^{48}$), Benzocyclobuten ($33.4 \text{ kcal/mol}^{52}$).

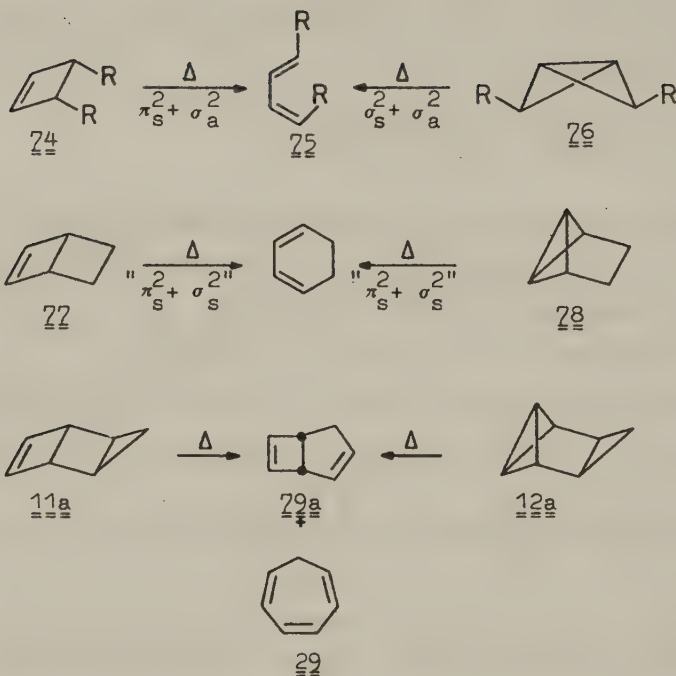
2.2. Thermolysen von Homobenzvalen 13a, Tetracyclo

[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan 12a und 7-endo,-exo-Methyl-
tetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan-7-carbonsäuremethyl-
ester 12b, 12c

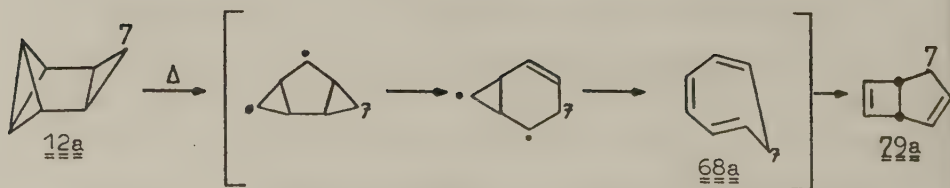
2.2.1. Einführung in die Problematik

Die valenzisomeren Systeme -Cyclobuten 74 und Bicyclobutan 76- zeigen ein sehr ähnliches thermisches Verhalten ³⁾⁵³⁾. In den mono- bzw. bicyclischen Derivaten beobachtet man eine stereochemisch einheitliche, elektrocyclische Ringöffnung zu 1,3-Butadienen 75, die den von Woodward und Hoffmann postulierten Verlauf nimmt ²⁾. Die Ringöffnung mit entgegengesetzter Stereochemie kann man durch geometrische Fixierung der Systeme erzwingen. Beispiele hierfür sind die Verbindungen 77 und 78 ⁵⁵⁾⁵⁴⁾.

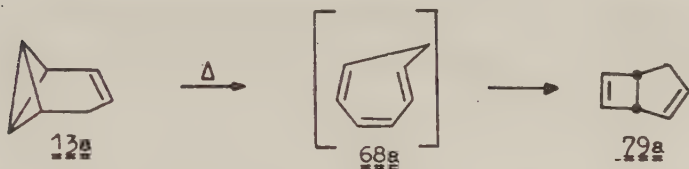
Die Analogie findet sich auch in den tri- und tetracyclischen Systemen 11a bzw. 12a wieder. In beiden Fällen wird bevorzugt das Bicycloheptadien 79a gebildet, das offensichtlich ein Folgeprodukt des unter den Thermolysebedingungen instabilen cis,cis,trans-Cycloheptatriens 68a ist. Im vorigen Kapitel wurde für die Umlagerung 11a → 68a wahrscheinlich gemacht, daß diese konzertiert im Sinne einer Homocyclobutenringöffnung abläuft ⁴⁹⁾. Für die Umlagerung 12a → 79a hat Christl ⁵⁴⁾ dagegen einen mehrstufigen Mechanismus diskutiert (Schema 7).



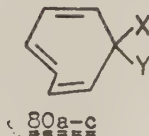
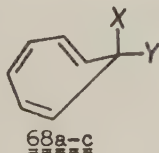
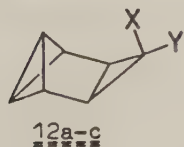
Schema 7



Parallel zu der Untersuchung des Tricyclohepten-Systems 11a 50) haben wir versucht, durch Abfangversuche das als Intermediärprodukt postulierte cis,cis,trans-Cycloheptatrien 68a in der Umlagerung 12a $\rightarrow$ 79a nachzuweisen. Die Versuche wurden auch für die Umlagerung 13a $\rightarrow$ 79a durchgeführt, für die Christl 54) ebenfalls cis,cis,trans-Cycloheptatrien 68a als Zwischenstufe postuliert hatte.



Außerdem haben wir den stereochemischen Verlauf der Umlagerung 12a $\rightarrow$ 79a (siehe Schema 7) bezüglich des Cyclopropankohlenstoffes C-7 untersucht. Hierzu wurden die Diastereoisomeren 12b und 12c synthetisiert und ihre thermischen Eigenschaften studiert. Mit dieser Studie hofften wir, Einblicke zu gewinnen, ob sich eine der postulierten diradikalischen Zwischenstufen durch Verlust der stereochemischen Integrität an C-7 zu erkennen gibt. Ein Verlust der stereochemischen Integrität ist auch zu erwarten, wenn cis,trans,cis-80 und nicht cis,cis,trans-Cycloheptatrien 68 die Vorstufe von Bicycloheptadien 79 ist. Nach Kraftfeldrechnungen von W.R. Roth 42) haben beide Cycloheptatriene 68a und 80a einen vergleichbaren Energieinhalt.



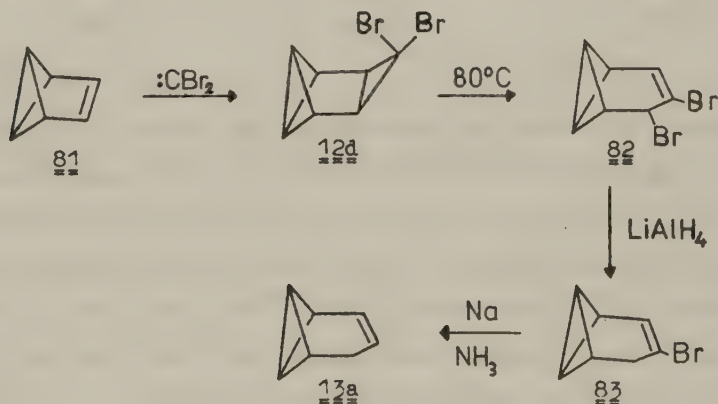
a: X=Y=H

b: X=CH₃, Y=CO₂CH₃

c: X=CO₂CH₃, Y=CH₃

2.2.2. Thermolyse von Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en
(Homobenzvalen) 13a in Gegenwart von Furan

Da die Thermolyse von Homobenzvalen 13a im Gegensatz zu Tetracyclus 12a unter schonenderen Bedingungen erfolgt (135 vs. 200°C) 54), haben wir zunächst versucht, eventuell auftretende Intermediärprodukte (z.B. 68a oder 80a) bei der thermischen Umlagerung des Homobenzvalens (13a → 79a) mit Furan abzufangen. Hierzu wurde Homobenzvalen 13a nach der von Christl 15) beschriebenen Methode dargestellt.



Hierbei wird durch Dibromcarbenaddition an Benzvalen 81 56) im ersten Schritt der 7,7-Dibromsubstituierte Tetracyclus 12d gebildet, der sich thermisch in den Tricyclus 82 umlagert. Die Dehalogenierung von 82 führt dann über das Monobromid 83 zum Homobenzvalen 13a. Der ungesättigte Tricyclus 13a ist im Gegensatz zu Benzvalen 81 eine relativ stabile Verbindung, die

normalen gaschromatographischen Bedingungen (siehe experimenteller Teil) unersetzt standhält. Erst bei 135°C führt die Thermolyse in Lösung zum Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien 79a, dessen Bildung Christl aus der intermediär auftretenden cis, cis,trans-Zwischenstufe 68a durch konrotativen Ringschluß erklärt.



Das Auftreten von Cycloheptatrien 29a als Nebenprodukt bei der thermischen Umlagerung 13a $\rightarrow$ 79a kann durch Zugabe von organischen Basen (z.B. Tetramethylethyldiamin) total unterdrückt werden ⁵⁴).

Um nun diese von Christl postulierte cis,cis,trans-Cycloheptatrien-Zwischenstufe 68a abzufangen, führten wir daher die Thermolyse von Homobenzvalen 13a in reinem Furan und in einem Gemisch von Furan/Tetramethylethyldiamin (9 : 1) bei 131.8°C nach der in Kapitel 4. (Seite 143) beschriebenen Methode durch. Nach bestimmten Zeitintervallen wurden Thermolyseproben entnommen und gaschromatographisch analysiert (Tabelle 12).

Tabelle 12: Zeitabhängige relative Produktverteilung bei der Thermolyse von 13a bei 131.8°C ^{a)}

1) in Furan als Lösungsmittel

t (h)	<u>13a</u> (%)	<u>79a</u> (%)	<u>29a</u> (%)
0.5	85.0	14.3	0.7
1	68.1	30.1	1.8
3	27.6	68.7	3.7

2) in einem Gemisch Furan/TMEDA ^{b)} (9 : 1)

t (h)	<u>13a</u> (%)	<u>79a</u> (%)	<u>29a</u> (%)
0.5	85.4	14.3	0.3
1	74.5	24.9	0.6
3	29.9	69.0	1.1

a) gegen einen internen Standard (n-Hexan) wurde gaschromatographisch festgestellt, daß die Produktausbeute nahezu 100 % war

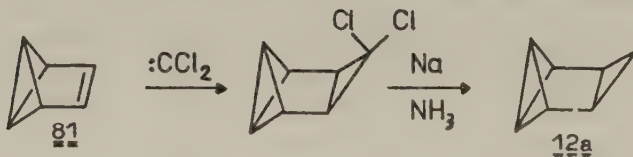
b) Tetramethylethylendiamin

Wie diese Ergebnisse zeigen, lagert sich auch unter diesen Bedingungen Homobenzvalen 13a quantitativ zum Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien 79a um. Abfangprodukte des postulierten cis, cis,trans-Cycloheptatriens 68a mit Furan werden hierbei nicht beobachtet. Unter der Annahme, daß 68a tatsächlich bei der Umlagerung 13a → 79a intermediär auftritt, bedeutet dies, daß die monomolekulare elektrocyclische Folgereaktion von 68a zum bicyclischen Dien 79a im Vergleich zur Abfangreaktion sehr viel schneller sein muß. Dies steht im Einklang mit Abfangversuchen, die bei der thermischen Umlagerung des ungesättigten

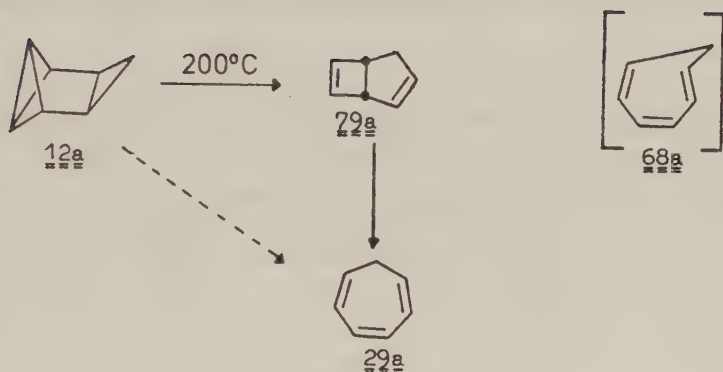
anti-Tricyclus 11a zum Dien 79a durchgeführt worden sind 50). Auch die hierbei ebenfalls postulierte cis,cis,trans-Zwischenstufe 68a konnte mit den verschiedensten Abfangreagentien nicht nachgewiesen werden. Bei der thermischen Umlagerung von 11a wurde allerdings der Bicyclus 79a und all-cis-Cycloheptatrien 29a im Verhältnis 1 : 1.7 gebildet. Demnach dürfte das all-cis-Cycloheptatrien 29a nicht aus einer konkurrierenden trans-cis-Doppelbindungsisomerisierung stammen, sondern müßte auf direktem Weg aus dem Tricyclohepten 11a gebildet werden.

2.2.3. Thermolyse von Tetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan 12a
in Gegenwart von Furan

Der Tetracyclus 12a konnte nach der von Christl ¹⁴⁾ beschriebenen Methode durch Dichlorcarbenaddition an Benzvalen 81 ⁵⁶⁾ und nachfolgender Dehalogenierung mit Natrium in flüssigem Ammoniak in 51 %iger Ausbeute dargestellt werden.



Der 1. Schritt - die Dichlorcarben-Addition an Benzvalen 81 - läßt sich auch anders als von Christl et al. beschrieben, mit Chloroform und Kaliumtertiärbutylat erreichen. Die Ausbeute unterscheidet sich nur geringfügig gegenüber der Addition von Dichlorcarben, das aus Trichloressigsäuremethylester mit Natriummethylat generiert wurde. Trotz der hohen Spannungsenergie von etwa 100 kcal/mol, die sich aus der Addition der Ringspannungen von Bicyclo[1.1.0]butan 50 und Bicyclo[3.1.0]hexan ergeben, erweist sich der Tetracyclus 12a als thermisch sehr stabil. Erst bei 200°C lagert er sich mit einer Halbwertszeit von ca. zwei Stunden in Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien 79a und letztlich in Cycloheptatrien 29a ¹⁴⁾ um. Unter den Reaktionsbedingungen ist der Bicyclus 79a allerdings nicht stabil und lagert sich seinerseits in Cycloheptatrien 29a um.



Die von Christl ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmten kinetischen Daten ⁵⁴⁾ legen nahe, daß die Umlagerung von 12a hauptsächlich über die Sequenz 12a → 79a → 29a abläuft. Die kinetischen Daten wurden in Tetramethylethyldiamin (TMEDA) ermittelt, da die Verbindung 12a extrem katalyseempfindlich ist. In Tetrachlorethylen wird aus 12a bei 150°C ausschließlich Cycloheptatrien 29a gebildet ⁵⁷⁾. Als Vorstufe für Bicyclus 79a postulierte Christl ⁵⁴⁾ ebenfalls cis,cis,trans-Cycloheptatrien 68a, dessen Bildung er aber hier über Radikalprozesse formulierte.

Wir versuchten nun, wieder mit Furan ein solches cis,cis,trans-Cycloheptatrien 68a bei der Thermolyse des Tetracyclus 12a abzufangen. Wegen der großen Katalyseempfindlichkeit, auch im Hinblick auf die gaschromatographische Analyse, führten wir die Thermolyse von 12a in einem 1 : 1 Gemisch von Furan/TMEDA bei 201°C nach der in Kapitel 4. (Seite 143) beschriebenen Methode durch. Nach festgelegten Zeitintervallen wurden Thermo-

lyseproben entnommen und gaschromatographisch analysiert. In Tabelle 13 sind die Thermolyseergebnisse von 12a zusammengestellt.

Tabelle 13: Zeitabhängige relative Produktverteilung bei der Thermolyse von 12a in Furan/TMEDA ^{a)} (1 : 1) bei 201°C

t (h)	<u>12a</u> (%)	<u>79a</u> (%)	<u>29a</u> (%)	b) (%)
0.5	72.0	7.9	11.2	8.9
1	52.9	10.1	21.9	15.2
2	19.6	7.9	39.3	33.2
3	15.3	7.2	50.0	27.5

a) Tetramethylethylendiamin

b) Toluol und nicht identifizierte Substanz

Ähnlich wie bei den Thermolysen des anti-Tricyclohepten 11a und Homobenzvalen 13a war es bisher nicht möglich, das als Zwischenstufe postulierte cis,cis,trans-Cycloheptatrien 68a abzufangen und somit seine Existenz auf der Reaktionskoordinate eindeutig nachzuweisen. Anders als in cis,trans-1,4-Cycloheptadien 40 sind offensichtlich hier die monomolekularen Folge-reaktionen (trans→cis-Isomerisierung und Elektrocyclisierung) in Konkurrenz zu der bimolekularen Abfangreaktion zu schnell. Die Produktausbeute, die wiederum gegen einen internen Standard (n-Hexan) gaschromatographisch festgestellt wurde, nahm während der Thermolyse von 12a auf 82 % ab. Dies scheint jedoch ein Effekt der drastischen Thermolysebedingungen (201°C) zu sein, bei denen Folgereaktionen wie Polymerisation nicht mehr auszuschließen sind. Zusätzlich treten bei der gaschromatographischen

Analyse noch zwei dicht beieinanderliegende Peaks auf, von denen einer als Toluol identifiziert werden konnte. Die Bildung von Toluol ist ein deutliches Zeichen dafür, daß trotz Zusatz von TMEDA katalytische Effekte während der Thermolyse 12a nicht vollständig zu unterdrücken sind.

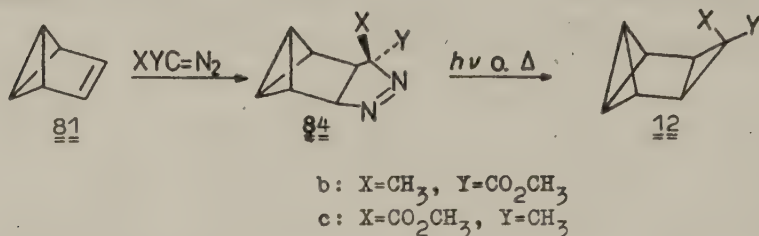
Der zweite Peak der bei 80 %igem Umsatz von 12a 13 % ausmacht, konnte nicht identifiziert werden.

2.2.4. Darstellung von 7-endo,exo Methyltetracyclo

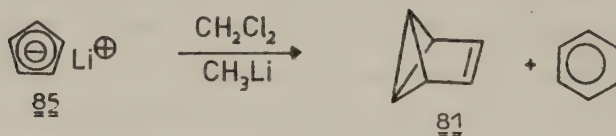
[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan-7-carbonsäuremethylester 12b, 12c

Für die Synthese von 12b und 12c haben wir den in Schema 6 aufgezeigten Weg verfolgt.

Schema 6:



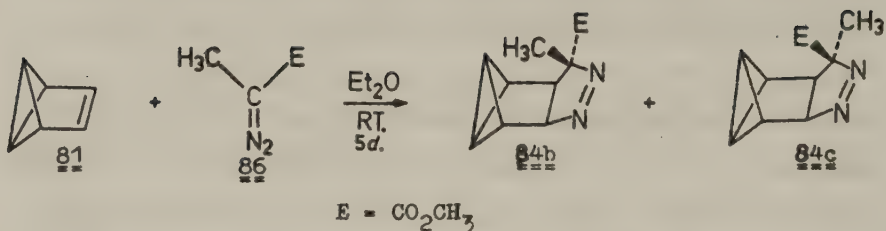
1971 stellten Katz, Wang und Acton ⁵⁶⁾ eine ergiebige Synthese von Benzvalen 81 vor, die von Cyclopentadienyllithium 85, Dichlormethan und Methylolithium ausgeht.



Wegen der Unlöslichkeit von Cyclopentadienyllithium 85 in Diethylether benutzten Katz und Mitarbeiter Dimethylether als Lösungsmittel und konnten 81 in 25 - 30 %iger Ausbeute darstellen. Wir verwendeten an Stelle des giftigen und teuren Dimethylethers Tetrahydrofuran als Lösungsmittel und konnten auf diese Weise die Ausbeute an Benzvalen 81 sogar auf 60 % steigern.

Der erste Schritt unseres Syntheseplanes (Schema 6) stellt eine 1,3-dipolare Cycloaddition an Benzvalen 81 dar. Die Reaktivität von Diazoalkanen in Cycloadditionen an Olefine wird durch konjugierende Substituenten reduziert, jedoch durch Alkylgruppen erhöht ⁵⁸⁾. Dabei fällt die Reaktivität in der Reihenfolge: $\text{CH}_3\text{CHN}_2 > \text{CH}_2\text{N}_2 > \text{Ph}_2\text{CN}_2 > \text{N}_2\text{CHCO}_2\text{Et}$. Gewöhnlich sind die dabei entstehenden Δ^1 -Pyrazoline stabil, wenn sie sich nicht zu den konjugierten Δ^2 -Isomeren umlagern können. Die Anlagerung von Diazoalkanen an Benzvalen 81 ist von Christl ⁵⁹⁾ ausführlich untersucht worden: Symmetrische Verbindungen wie Diazomethan, 2-Diazopropan, Diphenyldiazomethan und Diazofluoren ergeben mit 81 einheitliche Δ^1 -Pyrazoline, unsymmetrische wie Diazoethan und Phenyldiazomethan jeweils ein Gemisch der beiden möglichen Isomeren. Diazoessigsäureethylester ist nicht mehr reaktiv genug, um mit der Isomerisierung von 81 zu Benzol konkurrieren zu können. Da eine zur Diazofunktion α -ständige Alkylgruppe die Reaktivität der Diazoverbindung gegenüber der 1,3-dipolaren Cycloaddition an gespannte Olefine erhöhen sollte, haben wir nun 2-Diazopropionsäuremethylester 86 ⁶⁰⁾ als Diazoalkankomponente für die Addition an Benzvalen 81 gewählt.

Bei der Umsetzung von Benzvalen 81 und 2-Diazopropionsäuremethylester 86 nach 5 Tagen bei Raumtemperatur entstanden zwei neue Verbindungen in 49 %iger Ausbeute, die säulenchromatographisch aufgetrennt werden konnten ⁶¹⁾.



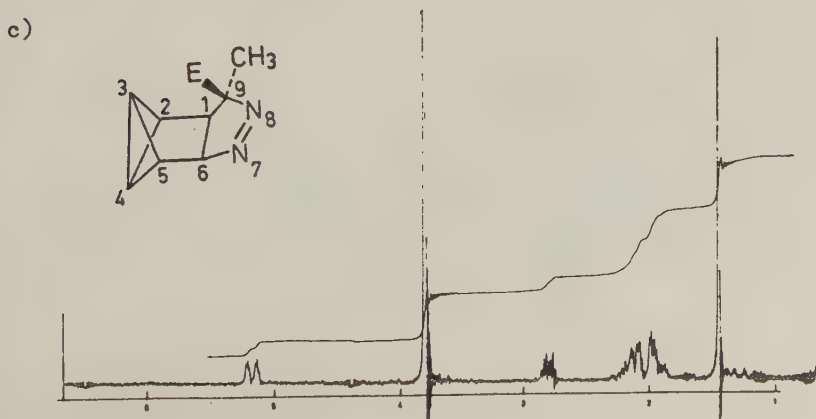
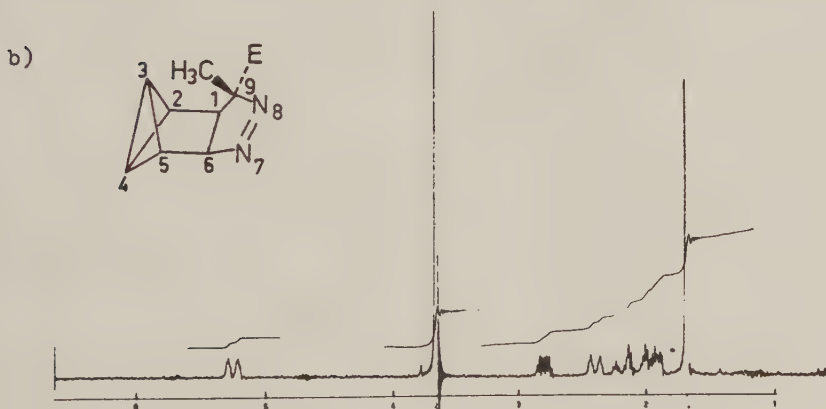
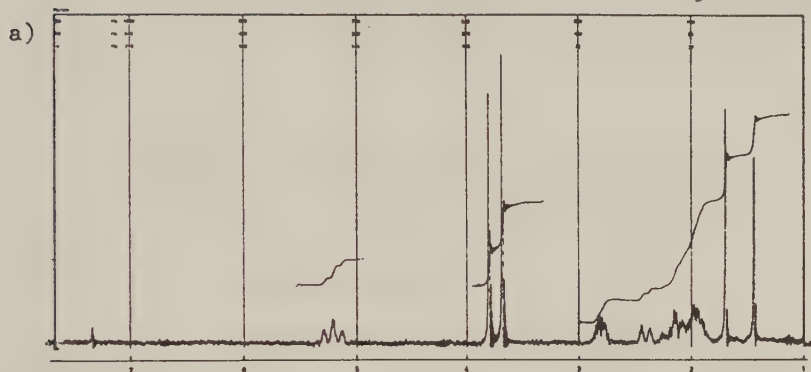
Bei den beiden nach Chromatographie und Kurzwegdestillation erhaltenen gelben Ölen handelt es sich aufgrund der spektroskopischen Daten (siehe experimenteller Teil) um die beiden Diastereoisomeren 84b und 84c.

Das Dublett bei $\delta = 5.25$ ppm im ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung 84b (Abb. 11) ordnen wir in Analogie zu ähnlichen Systemen ⁵⁹⁾ dem Wasserstoff 6- H_b zu. Aus Modellbetrachtungen geht hervor, daß der Diederwinkel zwischen den Wasserstoffen 6- und 5- H_b bzw. 1- und 2- H_b nahezu 90° und zwischen 6- und 1- H_b nahezu 0° betragen sollte, so daß die Dublettstruktur des Signals bei $\delta = 5.25$ ppm mit $J_{1,6} = 6.8$ Hz im Einklang mit der Karplus-Beziehung ²⁵⁾ durch Kopplung mit 1- H_b zustande kommen dürfte. Das Dublett bei $\delta = 2.41$ ppm, das dieselbe Kopplung zeigt, wird demnach dem Wasserstoff 1- H_b zugeordnet. Die Multipletts bei $\delta = 2.07 - 2.28$ ppm und $\delta = 2.81$ ppm wurden 2- H_b und 5- H_b und das Multiplett bei $\delta = 1.84 - 2.06$ ppm 3- und 4- H_b zugeordnet. Ein ähnliches Aufspaltungsmuster findet man auch im ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 11) des anderen Diastereoisomeren 84c. Ähnliche spektroskopischen Daten hat Christl ⁶²⁾ beim Benzvalen-Diazomethanaddukt beobachtet. Auffallend ist die Änderung der chemischen Verschiebungen der 9-Methyl und 9-Carbmethoxywasserstoffe und von 1- H_c .

Abb. 11: ^1H -NMR-Spektrum von a) Gemisch 84b, 84c

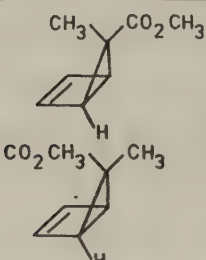
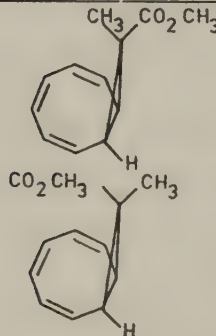
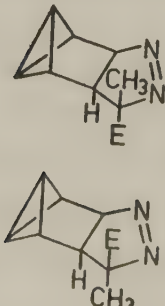
b) 84b und

c) 84c (90 MHz, CDCl_3), δ (ppm)



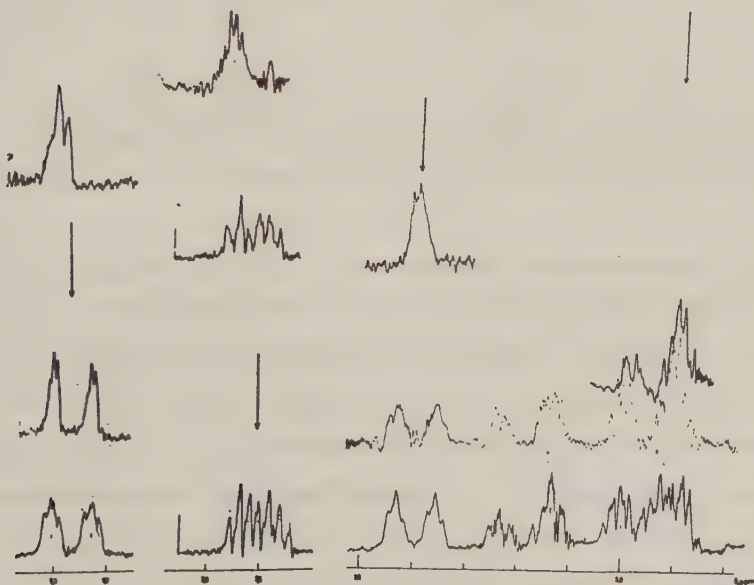
Aus diesen Verschiebungen wurde eine stereochemische Zuordnung der Substituenten an C-9 getroffen.

Tabelle 14: ^1H -NMR-Daten des ausgezeichneten Wasserstoffes bei verschiedenen Bicyclen, 84b und 84c ⁶³).

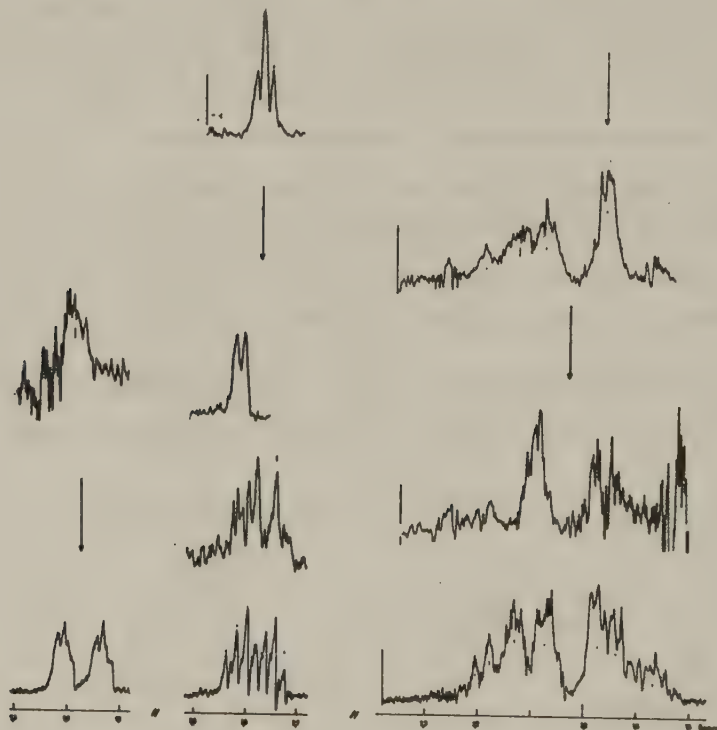
	$\delta(\text{ppm})$	$\Delta\delta(\text{ppm})$
	25 195	0,55
	213 163	0,50
	241 214	0,27

In den in der Tabelle 14 aufgeführten Systemen ⁶³⁾ absorbiert der vicinale Wasserstoff cis-ständig zur Estergruppe jeweils bei tieferem Feld als der zur Methylgruppe cis-ständige. Die unterschiedlichen Resonanzfrequenzen der Ester- und Methylwasserstoffe können auf die Kompressionseffekte durch überlappende van-der-Waals-Radien zurückgeführt werden ²⁵⁾. Übereinstimmend mit der getroffenen Zuordnung absorbiert jeweils die endo-Methyl bzw. endo-Estergruppe bei tieferem Feld als die entsprechende exo-Gruppe. Die Protonenzuordnungen wurden durch ¹H-NMR-Doppelresonanzexperimente bestätigt (Abb. 12).

Abb. 12: Doppelresonanzexperimente von 84b (90 MHz, CDCl₃); (Pfeile kennzeichnen den Ort der jeweiligen Einstrahlung)



Doppelresonanzexperimente von $\underline{\underline{84c}}$ (90 MHz, CDCl_3), (Pfeile kennzeichnen den Ort der jeweiligen Einstrahlung)



Die Einstrahlung bei der Resonanzfrequenz von 6-H_c ($\delta = 5.17$ ppm) bei Verbindung $\underline{\underline{84c}}$ bewirkt, daß die Signalgruppen bei $\delta = 2.07$ und $\delta = 2.13$ ppm zu einem leicht aufgespaltenen Signal bei $\delta = 2.08$ ppm zusammenfallen, was bedeutet, daß Proton 1-H_c zwischen $\delta = 2.07$ und $\delta = 2.13$ ppm absorbiert. Eine Einstrahlung bei $\delta = 2.02$ ppm hat eine Änderung des Dubletts von 6-H_c ($J_{1,2} = 6.6$ Hz) und des Multipletts von 5-H_c bei $\delta = 2.8$ ppm zur Folge. Es entsteht bei der Resonanzfrequenz von 6-H_c ein

Dublett mit der Kopplungskonstanten $J = 1.4$ Hz. Dieselbe Kopplungskonstante wird bei dem aus dem Multiplett von 5-H_C bei $\delta = 2.8$ ppm entstandenen Dublett gefunden. Eine Einstrahlung bei $\delta = 1.94$ ppm verdeutlicht, daß hier die Protonen 3-H_C und 4-H_C absorbieren, da das Multiplett von 5-H_C bei $\delta = 2.81$ ppm in ein Triplet mit $J = 1.4$ Hz übergeht. Einstrahlungen bei $\delta = 2.8$ ppm bestätigen dies. Ähnliche Ergebnisse fanden wir bei Doppelresonanzversuchen mit dem Diastereoisomeren 84b. Wird das Signal von 6-H_D bei $\delta = 5.25$ ppm bestrahlt, dann erscheint das Dublett bei $\delta = 2.41$ ppm nur noch als breites Singulett. Entsprechend wird das Dublett bei $\delta = 5.25$ ppm durch Bestrahlung des Signals bei $\delta = 2.41$ ppm entkoppelt. Auch haben Einstrahlungen in die Multipletts bei $\delta = 1.92$ und $\delta = 1.97$ ppm eine Vereinfachung des Aufspaltungsmusters des Multipletts bei $\delta = 2.81$ ppm zur Folge.

Bei einigen Umsetzungen von 2-Diazopropionsäuremethylester 86 mit Benzvalen 81 konnte ein drittes Produkt beobachtet werden, das bei der Chromatographie eine wesentlich kürzere Retentionszeit als 84b und 84c besitzt und daher von diesen leicht abgetrennt werden konnte. Eine endgültige Identifizierung dieses Produktes war bisher nicht möglich. Im $60\text{-MHz-}^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sprechen ein stark aufgespaltenes, relativ symmetrisches Multiplett bei $\delta = 6.36$ ppm für ein konjugiertes Diensystem, die Singulets bei $\delta = 3.71$ ppm und $\delta = 1.58$ ppm für die Existenz der Estermethylen- und einer weiteren Methylgruppe und zwei Dubletts bei $\delta = 2.5$ und $\delta = 1.79$ ppm ($J = 4$ Hz) für zwei untereinander koppelnde allylische Wasserstoffe. Im Infrarotspektrum findet man die C-H-Valenzschwingungen bei 3050 und 2925 cm^{-1}

und eine C=O-Valenzschwingung bei 1726 cm^{-1} , jedoch keine N-H- oder N=N-Absorptionsbande. Nach dem Massenspektrum, in dem kein Molekülpeak zugeordnet werden kann, handelt es sich um eine Verbindung mit höherem Molekulargewicht, die sich nicht mehr aus äquimolaren Teilen der Reaktionspartner zusammensetzt.



b: $x = \text{CH}_3$, $y = \text{CO}_2\text{CH}_3$

c: $x = \text{CO}_2\text{CH}_3$, $y = \text{CH}_3$

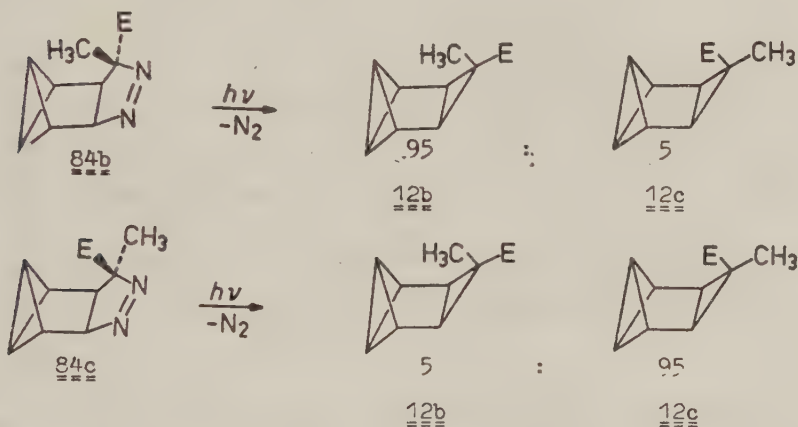
Die Thermolyse von 84b bzw. 84c führte sowohl im Strömungssystem bei 300°C als auch in Lösung bei 150°C jeweils zu den beiden stickstofffreien Tetracyclen 12b, 12c (Tabelle 15), die sich mit Hilfe der Gaschromatographie analysieren, aber nicht präparativ trennen lassen. Auch LC und HPLC-Trennungen mißlingen.

Tabelle 15: Produktverteilung bei der Thermolyse von 84b oder 84c (GC-Analyse)

eingesetztes Pyrazolin	<u>12b</u> (%)	<u>12c</u> (%)
<u>84b</u> a)	51 c)	49 c)
<u>84b</u> b)	64.9	35.1
<u>84c</u> b)	66.4	33.6

- a) bei 300°C und 10^{-3} Torr in CDCl_3 im Strömungssystem
- b) bei 150°C in C_6D_6
- c) ^1H -NMR-spektroskopische Analyse

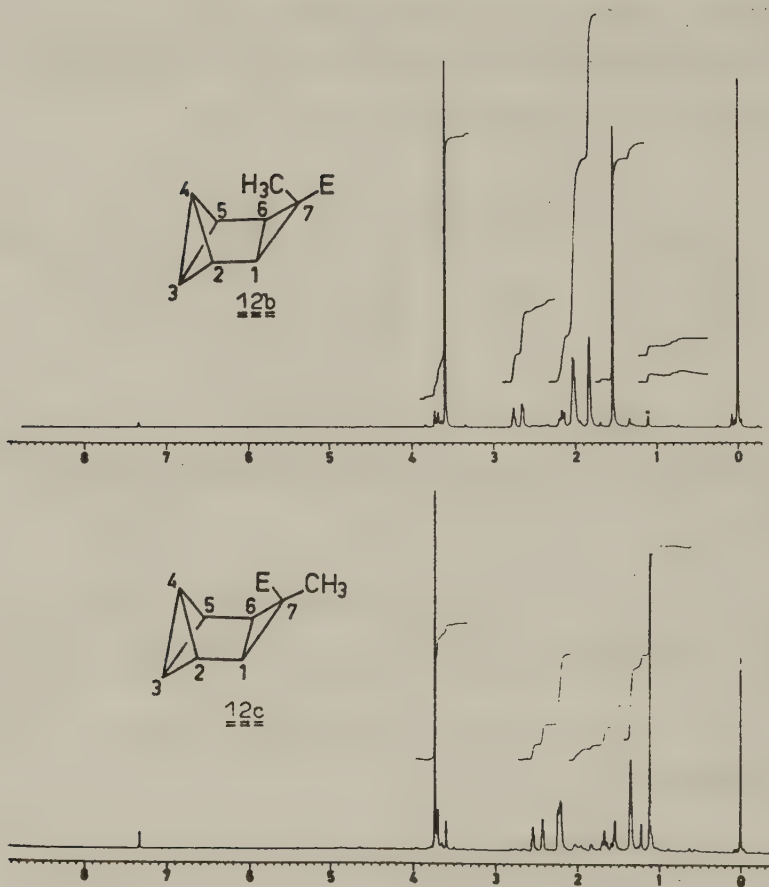
Erst die Photolyse der getrennten Diastereoisomeren 84b führte dagegen zum Erfolg: Es entsteht jeweils überwiegend ein stickstofffreies Reaktionsprodukt (95 : 5).



Aufgrund der spektroskopischen Daten (siehe experimenteller Teil) dürfte es sich bei diesen isolierten Reaktionsprodukten um die beiden gewünschten diastereomeren Tetracyclen 12b und 12c handeln.

Durch den zusätzlichen 1,6-anellierten Cyclopropanring sind in 12b und 12c die Wasserstoffe 3-H und 4-H chemisch und magnetisch unäquivalent. Die daraus resultierende Kopplungskonstante ist bei 3-H_D mit $J_{3,4} = 8.2 \text{ Hz}$ bei $\delta = 2.70 \text{ ppm}$ deutlich zu erkennen (Abb. 13).

Abb. 13: ^1H -NMR-Spektren von 12b und 12c (80 MHz, CDCl_3 , TMS), δ (ppm)



Bei 4- H_b bei $\delta = 2.10$ ppm wird dagegen diese Kopplung teilweise durch die benachbarte Absorption von 2- H_b und 5- H_b bei $\delta = 2.03$ ppm überdeckt. Im Diastereoisomeren 12c beträgt diese Kopplung zwischen 3- H_c und 4- H_c 8,8 Hz und ist auch deutlich beim Doppel-

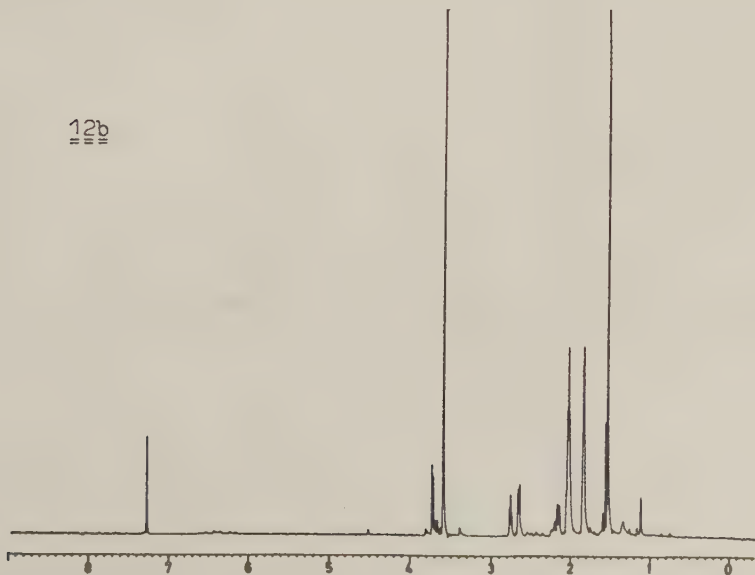
triplett für 4-H_C bei $\delta = 1.63$ ppm zu erkennen. 3-H_C absorbiert als leicht aufgespaltenes Dublett mit $J_{3,4} = 8.8$ Hz bei $\delta = 2.48$ ppm.

Ähnliche Daten hat Christl¹⁵⁾ bei verwandten 7-substituierten und nichtsubstituierten Tetracyclen beobachtet. Seine getroffenen Zuordnungen der Signale zu den einzelnen Wasserstoffen stimmen mit der unseren überein.

Auffallend ist in 12b und 12c (Abb. 13) die Änderung der chemischen Verschiebungen der 7-Methyl- und 7-Carbmethoxywasserstoffe und von 1-H und 6-H. Aus diesen Verschiebungen läßt sich die stereochemische Zuordnung der Substituenten an C-7 treffen.

Die stereochemische Zuordnung der Tetracyclen 12b und 12c wurde unabhängig durch Versuche mit einem NMR-Verschiebungsreagenz gesichert (Abb. 14, 15).

Abb. 14: Einfluß von $\text{Eu}(\text{fod})_3\text{-d}_{27}$ auf das ^1H -NMR-Spektrum von 12b (80 MHz, C_6D_6)



- 82 -

mit $\text{Eu}(\text{fod})_3\text{-d}_{27}$

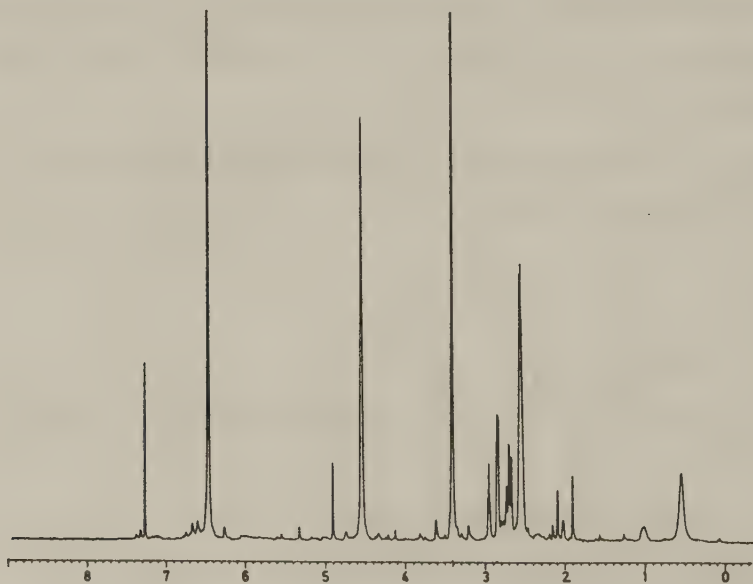
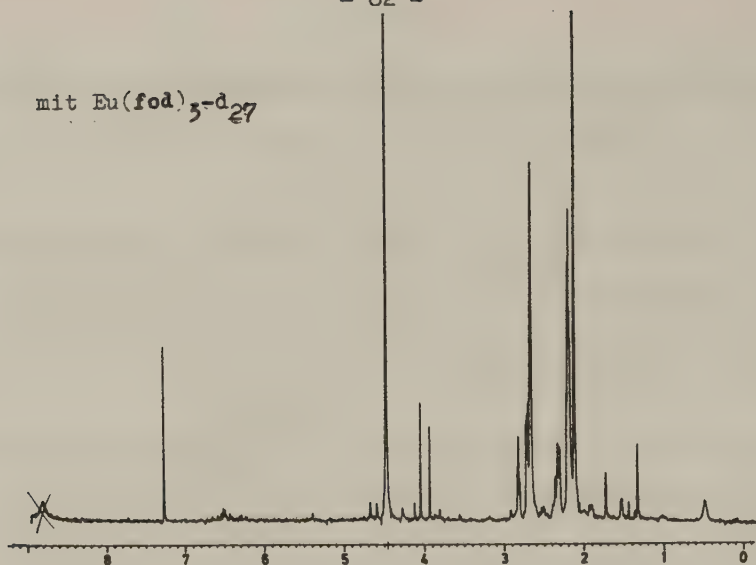
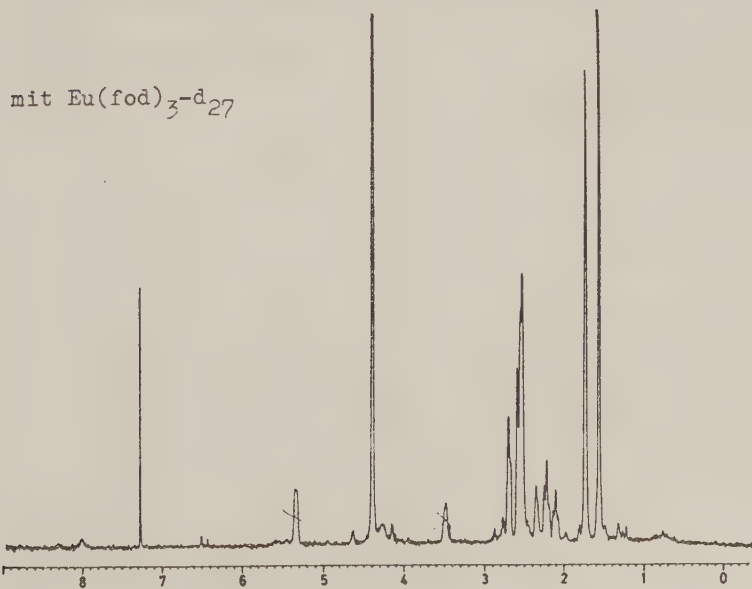
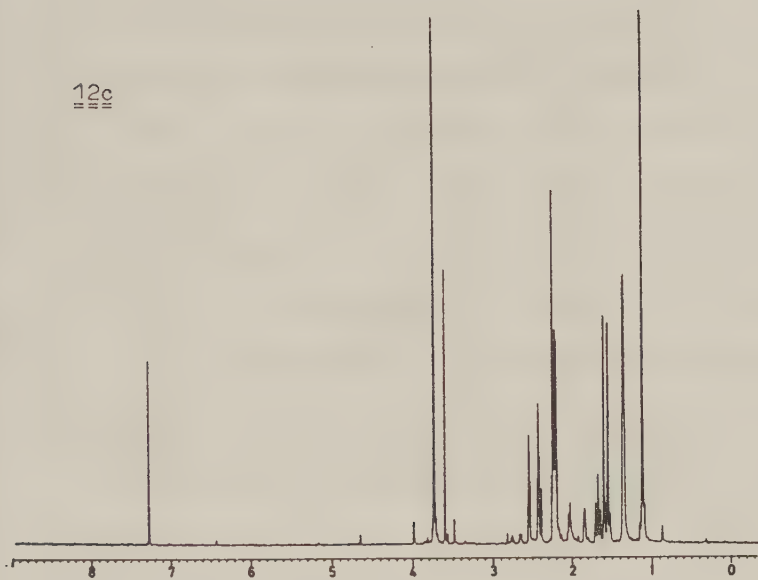
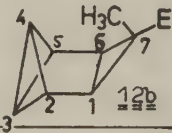


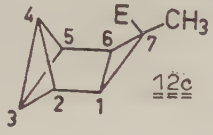
Abb. 15: Einfluß von $\text{Eu}(\text{fod})_3\text{-d}_{27}$ auf das ^1H -NMR-Spektrum
von $\underline{\underline{12\text{c}}}$ (80 MHz, C_6D_6)



Die in Tabelle 16 aufgeführten induzierten paramagnetischen Verschiebungen Δ_1 sind eine Funktion des räumlichen Abstandes und Winkels zwischen dem an der Estergruppe koordinativ gebundenen Europium und den beobachteten Wasserstoffen. Dies hat besonders unterschiedliche Auswirkungen auf die Protonen 1-H, 6-H und 4-H in den Tetracyclen 12b und 12c. So findet man bei 12c eine deutlich stärkere Verschiebung von 4-H und eine schwächere Verschiebung von 1-H und 6-H als beim Diastereoisomeren 12b (Tabelle 16). Sie stimmen mit der vorgeschlagenen endo-Konfiguration der Methylesterfunktion an C-7 im Tetracyclus 12c und der exo-Konfiguration in 12b überein.

Tabelle 16: Durch $[D_{27}]Eu(fod)_3$ ^{a)} induzierte paramagnetische Verschiebungen Δ_1 im 1H -NMR-Spektrum von 12b und 12c (80 MHz, C_6D_6)

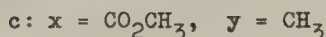
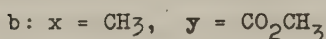
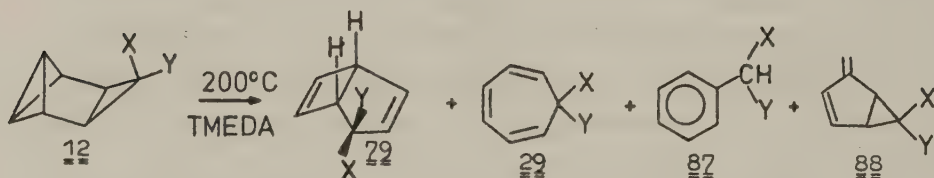
	Δ_1	
	ppm	% ^{b)}
-CH ₃	0.58	67
-CO ₂ CH ₃	0.86	100
1-H, 6-H	0.82	95
2-H, 5-H	0.17	20
4-H	0.24	28
3-H	0.07	8

	Δ_i	
	ppm	% b)
-CH ₃	0.44	68
-CO ₂ CH ₃	0.65	100
1-H, 6-H	0.38	58
2-H, 5-H	0.34	52
4-H	0.53	82
3-H	0.16	25

- a) [D₂₇]Eu(fod)₃: Tris-2,2-bis (trideuteromethyl)-1,1,1-tri-deutero-6,6,7,7,8,8,8-heptafluorooctandionato- (3,5)europium (III)
- b) bezogen auf die induzierte Verschiebung der Estermethylgruppe (Δ_i CO₂CH₃ = 100)

2.2.5. Thermolysen von 7-endo,-exo-Methyltetracyclo
[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan-7-carbonsäuremethyl-
ester 12b und 12c

Die Thermolyse einer TMEDA-Lösung von 12b und 12c, die nach der in Kapitel 4. (Seite 143) beschriebenen Methode durchgeführt worden ist, führt bei 200°C jeweils zu vier Produkten.



Die Thermolyse wurde in TMEDA (Tetramethylethyldiamin) durchgeführt, um bei der gaschromatographischen Analyse katalytisch bedingte Umlagerungen zum Cycloheptatrien 29b zu unterbinden. Laut GC-Analyse der Thermolyselösungen ist das Produktverhältnis zeitabhängig. Bei sehr langen Thermolysezeiten (18 h) gehen jeweils zwei Produkte in die beiden anderen über. Die beiden beobachteten Endprodukte, die im Verhältnis 24 : 76 anfielen, sind in beiden Thermolysen identisch und konnten durch GC-Trennung und Vergleich mit Spektren authentischer Proben als Cycloheptatrienenester 29b und α -Phenylpropionsäuremethylester 87 identifiziert werden.

Zur Identifizierung der restlichen Produkte wurden jeweils 12b und 12c im präparativen Maßstab thermolysiert und die entsprechenden Thermolyselösungen dann mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie aufgetrennt. Aufgrund der erhaltenen spektroskopischen Daten (siehe experimenteller Teil) dürfte es sich bei diesen bei der Thermolyse von 12b und 12c auftretenden neuen Verbindungen um die beiden diastereomeren Bicyclen 79b und 79c handeln.

In den ^1H -NMR-Spektren von 79b und 79c (Abb. 16) ist deutlich die unterschiedliche Absorption von 1-H zu erkennen. Auch hier ist das zur Estergruppe cis-ständige Proton (1-H in 79b) tief-feld-verschoben und hat seine Resonanzfrequenz bei der des doppelt allylischen Protons (5-H in 79b). Im diastereomeren Bicyclus 79c fallen dagegen die Signale von 1- und 5-H nicht zusammen (Abb. 16), da 1-H, diesmal trans-ständig zur Methyl-estergruppe, zu höherem Feld ($\delta = 3.24_{\text{ppm}}$) verschoben ist.

Diese getroffene stereochemische Zuordnung bei den Bicyclen 79b und 79c wird durch Versuche mit einem NMR-Verschiebungsreagenz bestätigt (Abb. 17, 18).

Abb. 16: ^1H -NMR-Spektren von **79b** und **79c** (80 MHz, CDCl_3), δ (ppm)

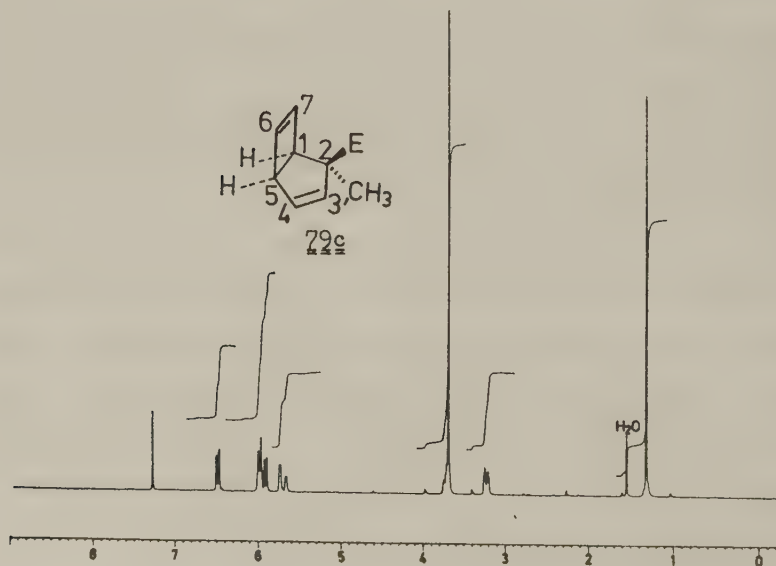
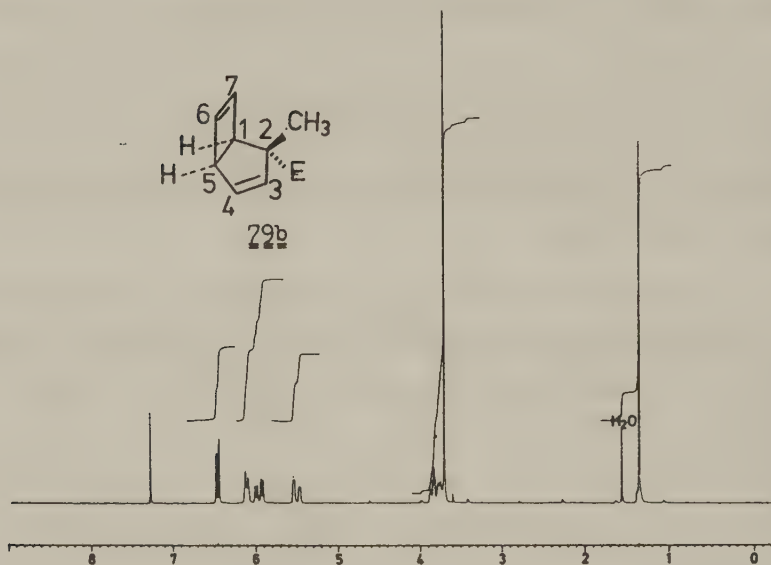
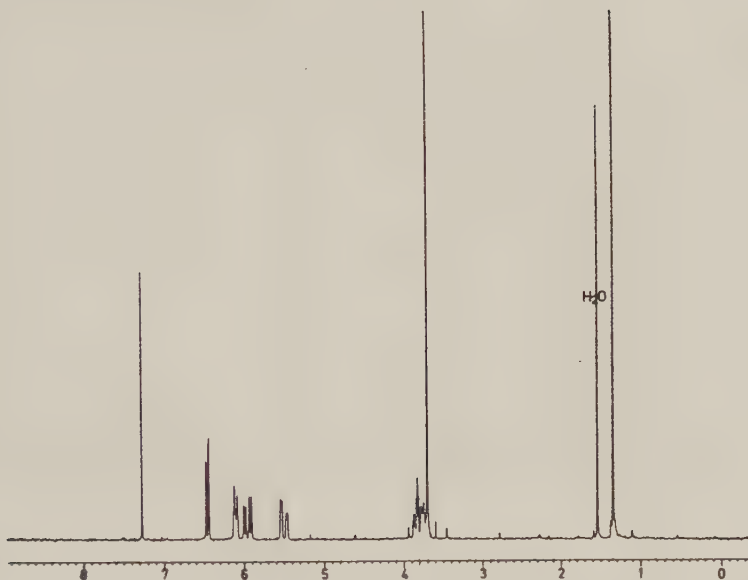
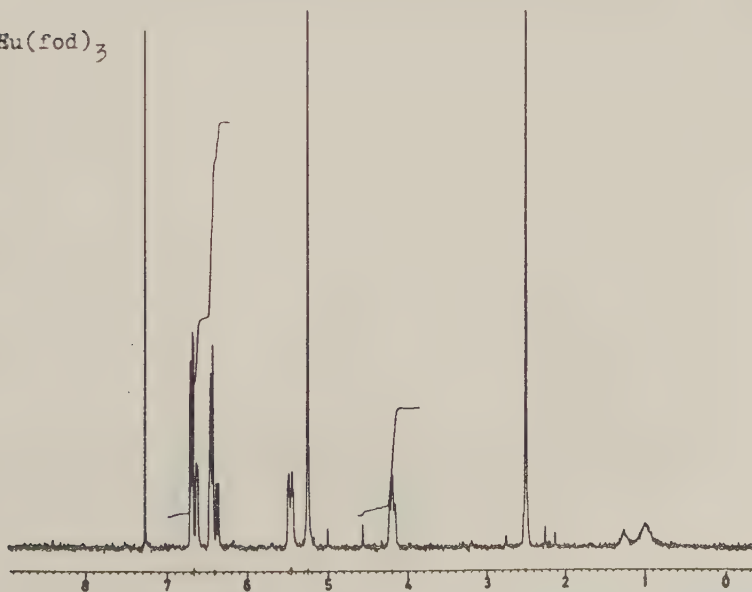


Abb. 17: Einfluß von $\text{Eu}(\text{fod})_3\text{-d}_{27}$ auf das ^1H -NMR-Spektrum von 29b (80 MHz, CDCl_3)



mit $\text{Eu}(\text{fod})_3$



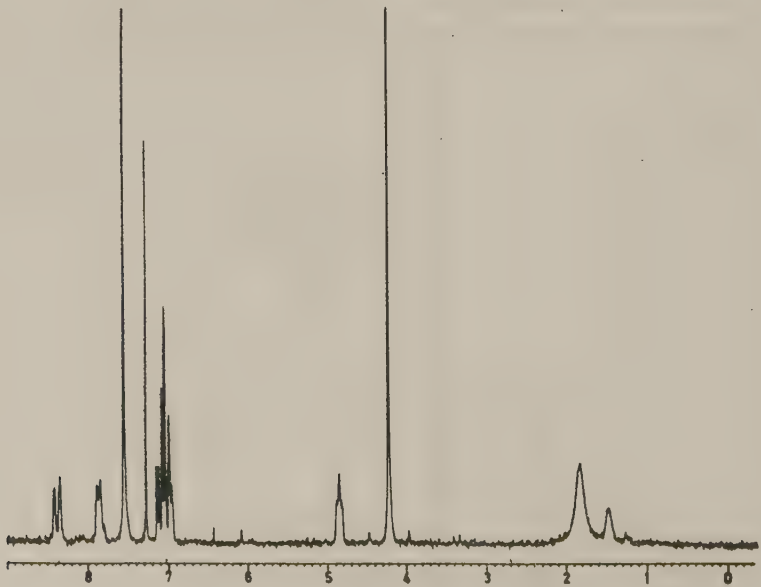
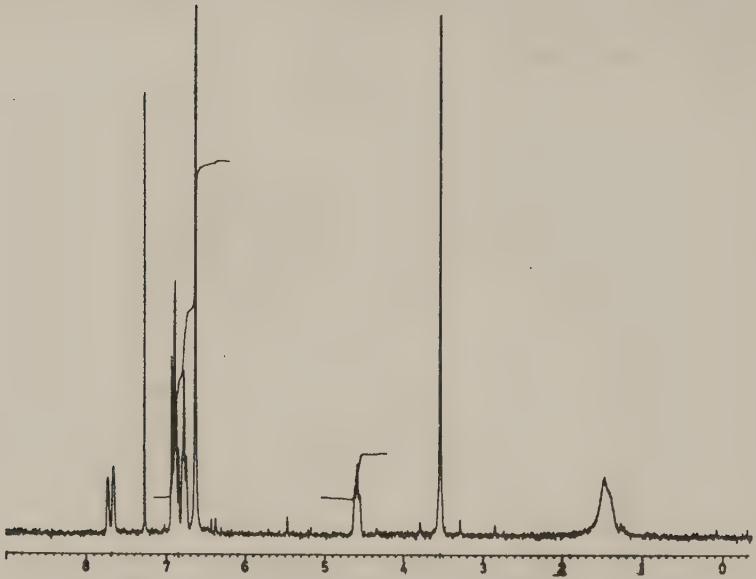
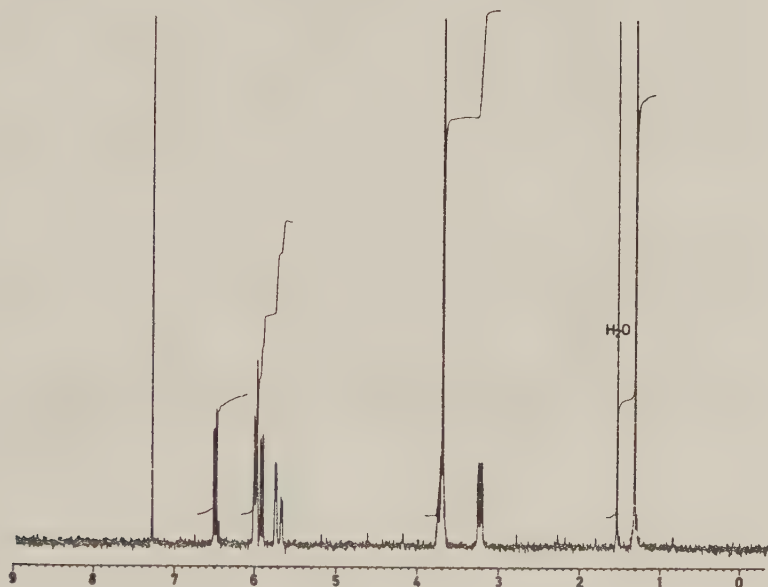
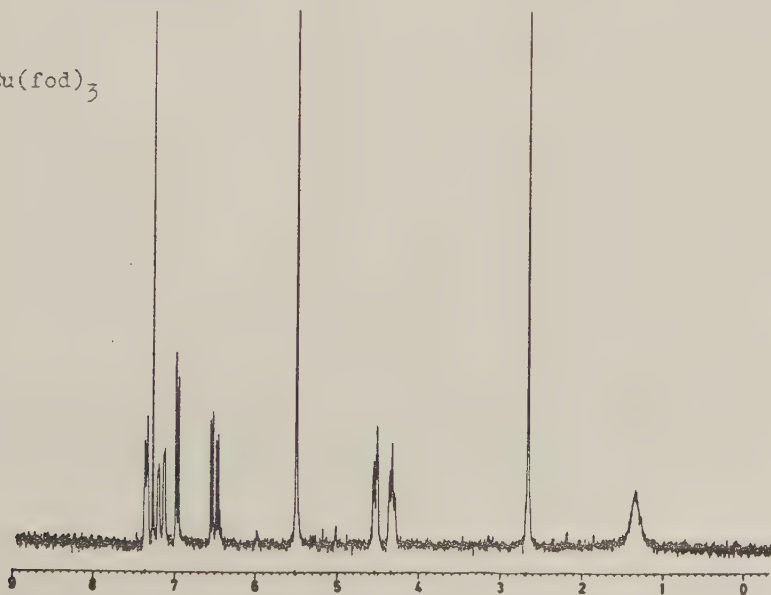
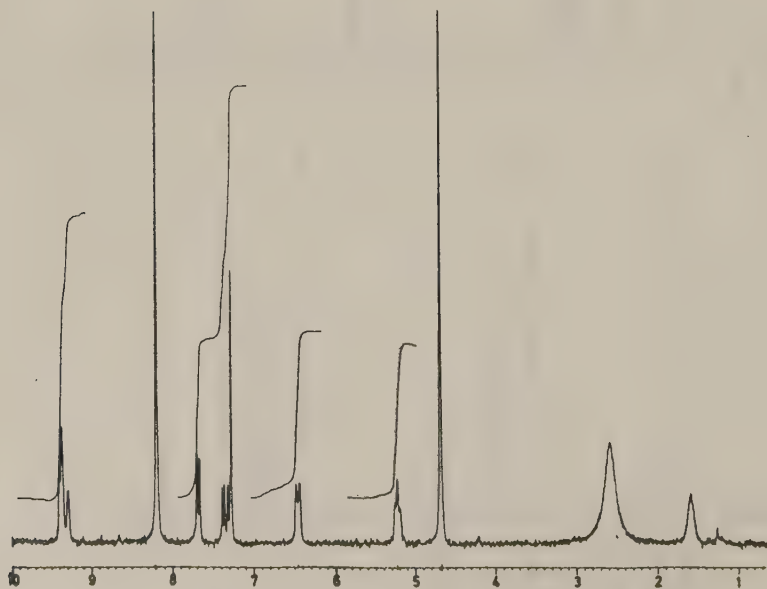
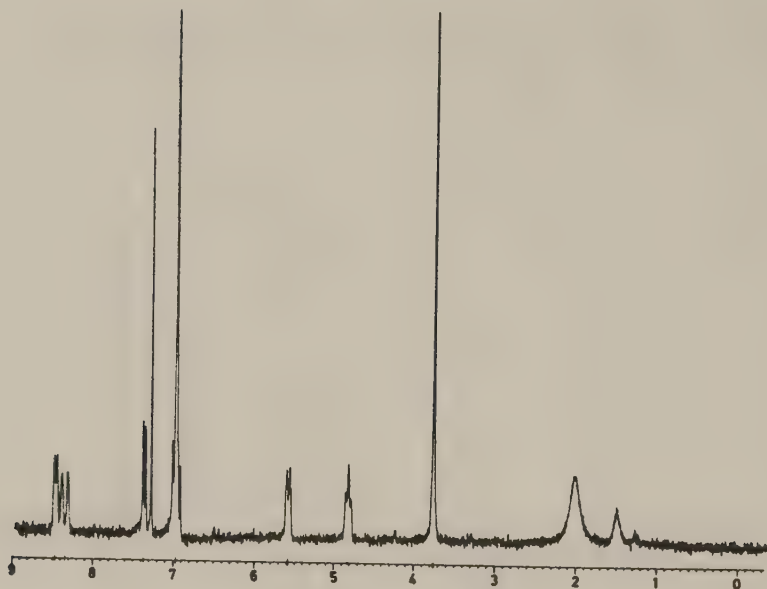


Abb. 18: Einfluß von $\text{Eu}(\text{fod})_3\text{-d}_{27}$ auf das ^1H -NMR-Spektrum von 79c (80 MHz, CDCl_3)



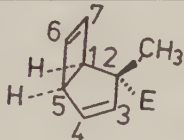
mit $\text{Eu}(\text{fod})_3$

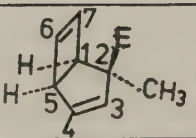




Die in Tabelle 17 aufgeführten induzierten paramagnetischen Verschiebungen Δ_i sind wieder eine Funktion des räumlichen Abstandes und Winkels zwischen dem an der Estergruppe koordinativ gebundenen Europium und den beobachteten Wasserstoffen. Dies hat besonders unterschiedliche Auswirkungen auf das Proton 1-H in den Bicyclen 79b und 79c. So beobachtet man tatsächlich bei 79b eine deutlich stärkere Verschiebung Δ_i für 1-H als beim Diastereoisomeren 79c.

Tabelle 17: Durch $[D_{27}] Eu(fod)_3^a)$ induzierte paramagnetische Verschiebungen Δ_i im 1H -NMR-Spektrum von 79b und 79c (80 MHz, $CDCl_3$)

	Δ_i	
	<u>79b</u> ppm	% ^{b)}
-CH ₃	1.16	75
-CO ₂ CH ₃	1.55	100
1-H	1.66	107
5-H	0.39	25
3-H	1.15	74
4-H	0.46	30
7-H	0.32	21
6-H	0.21	14

	$\Delta 1$	
	ppm	% b)
-CH ₃	1.36	75
-CO ₂ CH ₃	1.81	100
1-H	1.09	60
5-H	0.82	45
3-H	1.45	80
4-H	0.57	31
7-H	1.41	78
6-H	0.48	27

a) 27 Eu(fod)₃: Tris-2,2- bis (trideuteromethyl) 1,1,1,-tri-deutero-6,6,7,7,8,8,8-heptafluorooctandionato- (3,5) europium (III)

b) bezogen auf die induzierte Verschiebung der Estermethygruppe (Δ_1 CO₂CH₃ = 100)

Bei einer anderen präparativ abgetrennten GC-Fraktion der Thermolyselösung 12b bzw. 12c traten im 80 MHz-¹H-NMR-Spektrum folgende Signale auf: Singulett bei $\delta = 1.17$ ppm (3H), Multiplett bei $\delta = 2.79$ ppm (2H), breites Dublett bei $\delta = 4.98$ ppm (2H) mit J = 6 Hz, Doppelmultiplett bei $\delta = 5.62$ ppm (1H) mit J = 6 Hz und breites Dublett bei $\delta = 5.81$ ppm (1H) mit J = 6 Hz.

Doppelresonanzversuche zeigten, daß bei Einstrahlungen in die verschiedenen Signalgruppen die 6 Hz-Kopplungen jeweils unver-

ändert im Spektrum bestehen bleiben. Aus diesem Ergebnis und aus der Größe der Kopplungskonstanten ordneten wir dieser unbekannten Verbindung Struktur 88 zu. Einer weiteren GC-Fraktion der präparativen Trennung konnte keine Struktur zugeordnet werden.

In Tabelle 18 ist die Zeitabhängigkeit der Produktenverteilung bei der Thermolyse von 12b und 12c angegeben. Die Thermolyse wurde in TMEDA (Tetramethylethyldiamin) bei 201°C nach der in Kapitel 4.0 (Seite 143) beschriebenen Methode durchgeführt. Nach festgelegten Zeitintervallen wurden Thermolyseproben entnommen und gaschromatographisch analysiert.

Tabelle 18: Zeitabhängige relative Produktverteilung bei der Thermolyse von 12b und 12c in Tetramethylethyldiamin bei 201°C (1 % jeweils in TMEDA)

t(h)	<u>12b</u> (%)	<u>12c</u> (%)	<u>79b</u> (%)	<u>79c</u> (%)	<u>29b</u> (%)	<u>87+88</u>	(%)
0	94.0	4.9	-	-	1.1	-	
1	12.3	-	21.7	-	49.3	16.7	
2	1.8	-	20.7	-	56.2	21.3	
3	0.4	-	16.9	-	57.0	25.7	
0	7.0	92.6	-	-	0.4	-	a)
1	-	42.0	-	16.8	22.4	14.7	4.1
2	-	19.5	-	22.9	34.3	19.6	3.6
3	-	10.2	-	25.1	41.1	20.0	3.5

a) nicht identifiziertes Nebenprodukt in Prozent

Wie schon eingangs erwähnt, sind die beiden Bicycloheptadien-derivate 79b und 79c unter den Thermolysebedingungen nicht völlig stabil sondern lagern sich weiter um. Wir haben daher die Thermolyse der isolierten Verbindungen 79b und 79c wiederum bei 201°C in Deuterochloroform nach der in Kapitel 4. (Seite 143)beschriebenen Methode untersucht. Erwartungsgemäß findet in beiden Systemen die Umlagerung zum Cycloheptatrien-ester 29b statt, der dann eine langsame Folgereaktion zum α -Phenylpropionsäureester 87 eingeht. Überrascht findet man jedoch, wenn auch in einem geringen Maß, jeweils die Bildung des anderen diastereomeren Bicycloheptadien-Systems. In Tabelle 19 sind die Ergebnisse der Thermolysen von 79b und 79c zusammengefaßt.

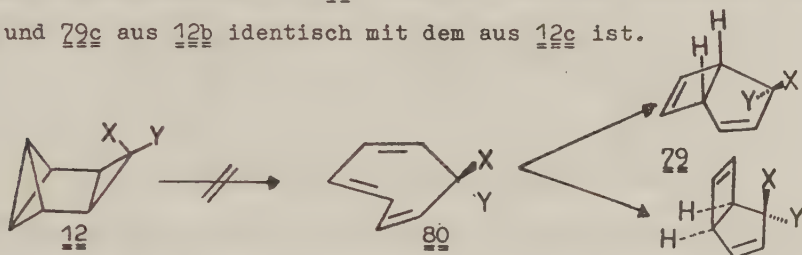
Tabelle 19: Zeitabhängige relative Produktverteilung bei der Thermolyse von Bicyclus 79b und 79c bei 201°C in Deuterochloroform

t(h)	<u>79b</u> (%)	<u>79c</u> (%)	<u>29b</u> (%)	<u>87</u> (%)	a)(%)
0	100	-	-	-	-
1	83.3	1.3	14.9	0.2	0.4
2.5	59.9	2.6	34.0	1.1	2.5
5.0	35.7	3.0	52.6	3.8	4.9
0	-	100	-	-	-
1	1.4	85.1	13.0	-	0.4
2.5	4.4	64.8	28.0	0.9	2.0
5.0	3.4	45.4	44.3	2.9	4.0

a) nicht identifiziertes Nebenprodukt in Prozent

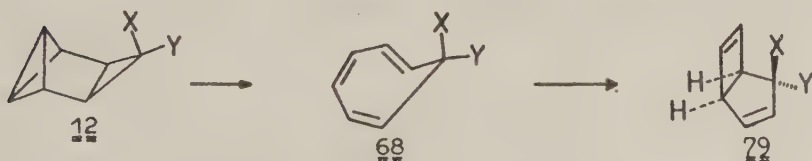
2.2.6. Diskussion der Ergebnisse

Aus den Ergebnissen der stereochemischen Untersuchungen können folgende Rückschlüsse gezogen werden: Cis,trans,cis-Cycloheptatrien 80 ist keine Zwischenstufe der Umlagerung 12b $\rightarrow$ 79b bzw. 12c $\rightarrow$ 79c. Im Falle der Bildung von 80 hätte man aufgrund der Symmetrieeigenschaften von 80 erwartet, daß das Verhältnis von 79b und 79c aus 12b identisch mit dem aus 12c ist.



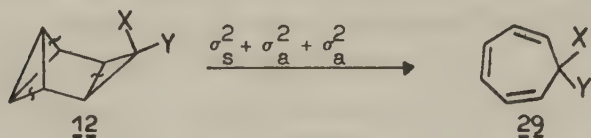
a: $X=Y=H$; b: $X=CH_3$, $Y=CO_2CH_3$; c: $X=CO_2CH_3$, $Y=CH_3$

Offensichtlich ist das auch schon von Christl ⁵⁴⁾ postulierte cis,cis,trans-Cycloheptatrien 68 eine Zwischenstufe der Umlagerung 12 $\rightarrow$ 79, bei der die stereochemische Anordnung der Substituenten an C-7 erhalten bleibt und das konformativ stabil ist, da Rotation um Einfachbindungen in gespannten trans-Cycloalkenen nur mit hoher Aktivierungsenergie stattfinden (z.B. Racemisierungsbarriere im trans-Cycloocten: $\Delta H = 34.7$ kcal/mol) ⁶⁶⁾.



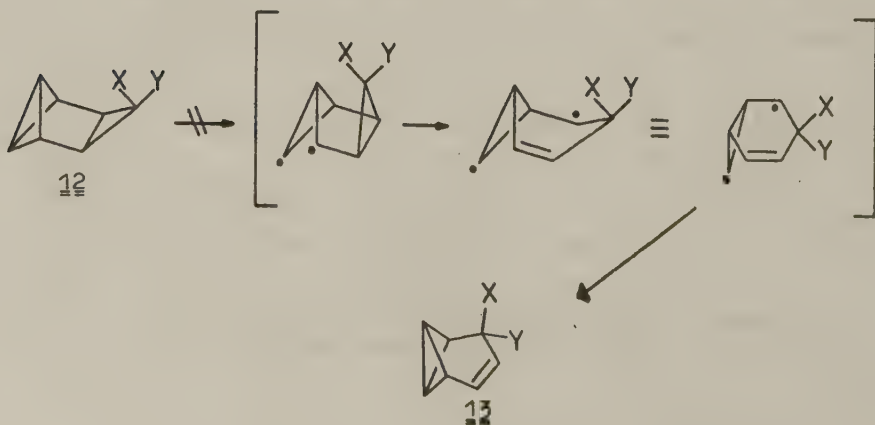
a: $X=Y=H$; b: $X=CH_3$, $Y=CO_2CH_3$; c: $X=CO_2CH_3$, $Y=CH_3$

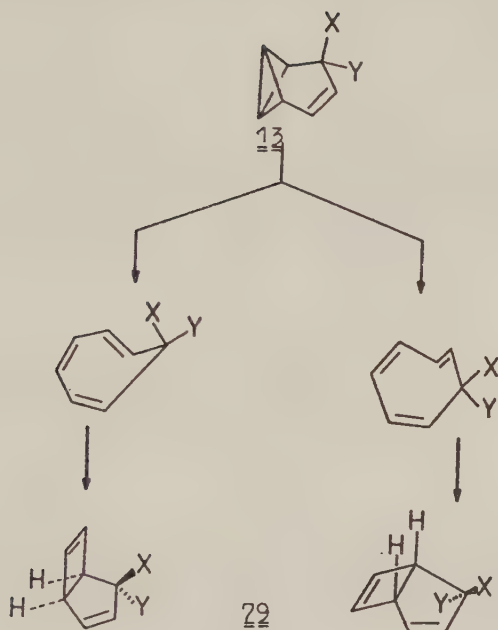
Das cis,cis,trans-Cycloheptatrien 68 kann nicht einer orbital-symmetrie-kontrollierten Reaktion entstammen, in der alle an der Reorganisation beteiligten Bindungen in einem Schritt gebrochen bzw. gebildet werden. Nach den Woodward-Hoffmann-Regeln hätte man für den erlaubten $\sigma_s^2 + \sigma_a^2 + \sigma_a^2$ -Prozeß all-cis-Cycloheptatrien 29 als Produkt erwartet.



a: $X=Y-H$; b: $X=CH_3$, $Y=CO_2CH_3$; c: $X=CO_2CH_3$, $Y=CH_3$

Welche mechanistischen Möglichkeiten bieten sich nun für die Bildung von cis,cis,trans-Cycloheptatrien 68? Die Bildung eines intermediär auftretenden Homobenzvalen 13 ist auszuschließen. Auch in diesem Falle hätte man wiederum ein identisches Verhältnis der Bicycloheptadienderivate 79b und 79c ausgehend von den beiden Tetracyclen 12b und 12c erwartet.



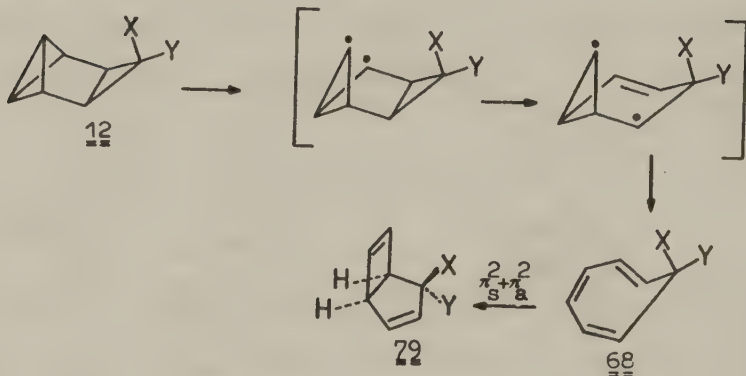


a: X=Y=H; b: X=CH₃, Y=CO₂CH₃; c: X=CO₂CH₃, Y=CH₃

Dieser Befund ist eine Bestätigung der Ergebnisse von Christl⁵⁴⁾, der im Stammsystem 12a durch spezifische Deuteriummarkierung die Bildung des entsprechenden Homobenzvalens 13a ausgeschlossen hat.

Auch der Christl-Mechanismus⁵⁴⁾ über mehrere diradikalische Zwischenstufen scheint uns wenig wahrscheinlich. Hierfür kommen zwei stereochemische Möglichkeiten in Betracht.

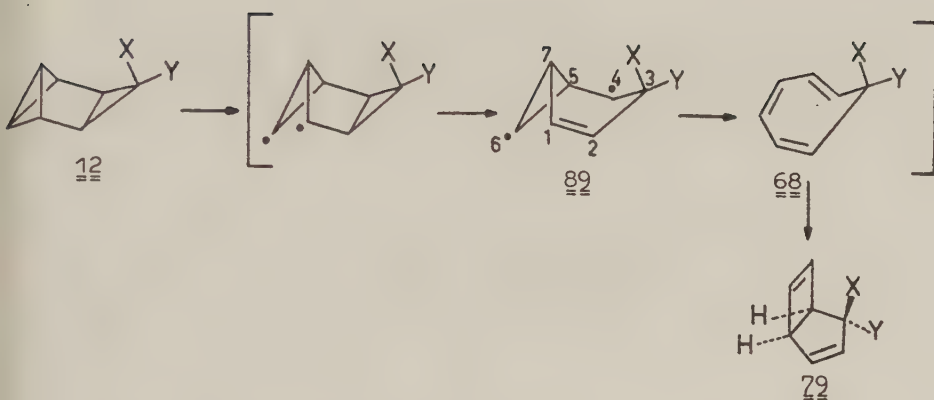
- a) primärer Bruch der Bicyclobutanbindung syn-ständig zum Cyclopropanring in 12



Dieser Weg ist wenig wahrscheinlich, da aus dem primär gebildeten Diradikal durch eine Cyclopropylcarbinyl-Homoallyl-Umlagerung, die keiner stereochemischen Restriktion unterworfen ist, eine hochgespannte trans-Doppelbindung im Sechsring gebildet werden muß. Bei der Bildung einer cis-Doppelbindung in diesem Schritt hätte man die invertierte Stereochemie im Bicyclo [3.2.0]heptadien-System 79 erwartet.

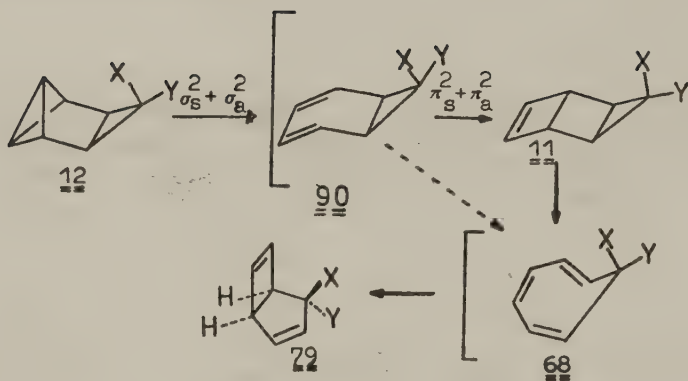
- b) primärer Bruch der Bicyclobutanbindung anti-ständig zum Cyclopropanring in 12

Auf diesem Weg muß die Ringöffnung im Diradikal 89 unter Bildung der trans-Doppelbindung erfolgen. Nach Modellbetrachtungen ist hierfür die Überlappung der Orbitale am radikalischen Zentrum an C-4 und der zu brechenden Cyclopropanbindung C-5-C-7

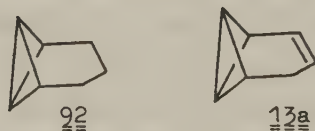


ungünstig. Die Orbitale stehen in der für die Bildung der trans-Bindung benötigten Konformation nahezu orthogonal aufeinander. Wesentlich günstiger wäre die Position der Orbitale in der invertierten Konformation, die zur cis-Doppelbindung führen würde.

Spekulativ könnte man daran denken, daß die Umlagerung 12 → 79 über ein cis,trans-Norcaradien 90 als Zwischenstufe verläuft, das entweder eine Umlagerung zum Tricyclohepten 11 oder direkt zum cis,cis,trans-Cycloheptatrien 68 eingeht. In diesem Fall sind alle Reaktionsschritte "orbital-symmetrie-erlaubt" und könnten die Stereospezifität der Umlagerung 12 → 79 erklären.

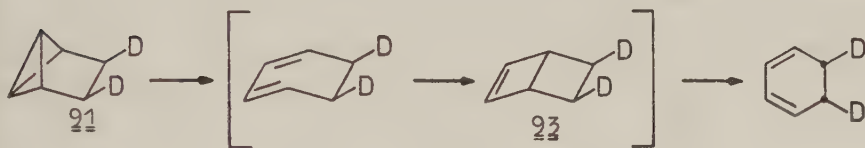


Der 1. Schritt dieses Reaktionsmechanismus zum sicherlich hochgespannten cis,trans-Norcaradien 90 hat seine Analogie in der Umlagerung von Tricycloheptan 92 und Tricyclohepten 13a.



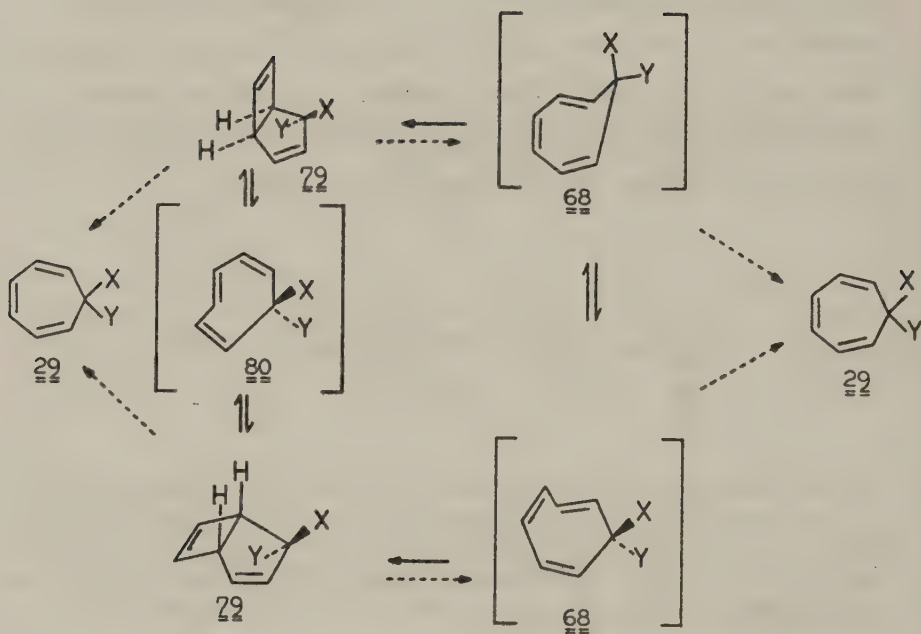
Entsprechend zum cis,trans-1,3-Cycloheptadien und dem cis,cis-trans-Cycloheptatrien 68 muß man postulieren, daß auch in 90 der electrocyclische Ringschluß zu 11 oder Ringöffnung zu 68 erfolgreich mit der trans-cis-Doppelbindungsisomerisierung konkurrieren kann. Dieser Mechanismus könnte auch die sehr ähnliche Reaktivität von 12a und Dihydrobenzvalen 78 erklären, da im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Cyclopropanring nicht an der

Reaktion beteiligt ist. Auch die stereochemischen Untersuchungen von Roth und Steppuhn ⁶⁴⁾ an 91 sind mit einem solchen Mechanismus zu vereinbaren. Eine direkte konzertierte Umlagerung von 12 in 11 oder 91 in 93 müßte aufgrund von Orbital-Symmetrie-Überlegungen zum trans-konfigurierten Cyclobutenring in 11 und 93 führen und ist damit auszuschließen.



Bei den Thermolysen von 79b und 79c deutet die Bildung des jeweils anderen Diastereoisomeren daraufhin, daß die Cyclobuten-Ringöffnung in konrotatorischer Weise erfolgt. Hierfür gibt es zwei Möglichkeiten der Öffnung.

1. Die Öffnung zum cis,cis,trans-Cycloheptatrien 68, das nach den oben beschriebenen Ergebnissen nur zum Ausgangsmolekül zurückreagieren oder eine trans $\rightarrow$ cis-Isomerisierung zum all-cis-Cycloheptatrien 29 eingehen sollte.
2. Die Öffnung zum cis,trans,cis-Cycloheptatrien 80, das aufgrund seiner Symmetrie-Eigenschaften die Möglichkeit der Bildung des anderen Diastereoisomeren besitzt.



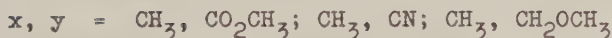
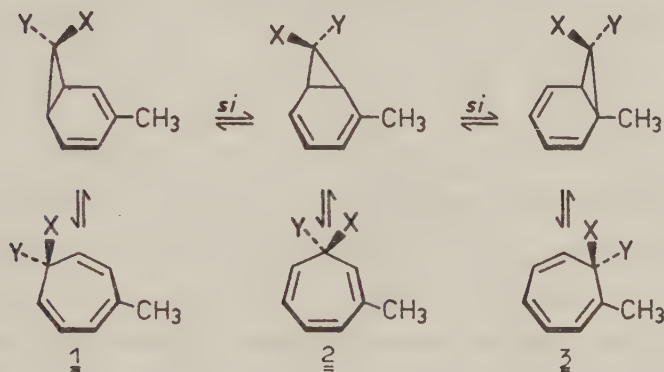
b: $X=CH_3$, $Y=CO_2CH_3$; c: $X=CO_2CH_3$, $Y=CH_3$

Wir vermuten, daß die Diastereomerisierung 29_b $\rightarrow$ 29_c über das cis,trans,cis-Cycloheptatrien 80 erfolgt. Ob die irreversible Umlagerung 29 $\rightarrow$ 29 auf einer disrotatorischen Ringöffnung des Cyclobutenrings oder auf einer orbital-symmetrie-kontrollierten Bicycloheptadien $\rightarrow$ cis,cis,trans- oder cis,trans,cis-Cycloheptatrien-Umlagerung mit anschließender Doppelbindungsisomerisierung beruht, läßt sich aufgrund der vorliegenden experimentellen Befunde nicht endgültig entscheiden. Die beobachtete Diastereomerisierung 29_b $\rightarrow$ 29_c macht jedoch die zweite Möglichkeit wahrscheinlich.

2.3. Syntheseveruche von Diazoalkanaddukten an Benzol

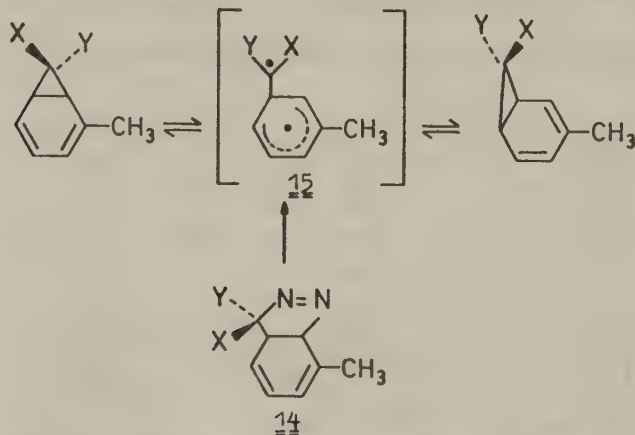
2.3.1. Einführung in die Problematik

Der stereochemische Verlauf der in der Literatur häufig als "walk"-Umlagerung bezeichneten Norcaradien-Norcaradien-Umlagerung ⁶⁾⁸⁸⁾ wurde am Beispiel der optisch aktiven Norcaradien $\rightleftharpoons$ Cycloheptatrien-Systeme $\underline{1} \rightleftharpoons \underline{2} \rightleftharpoons \underline{3}$ untersucht ⁴⁾⁷⁾.

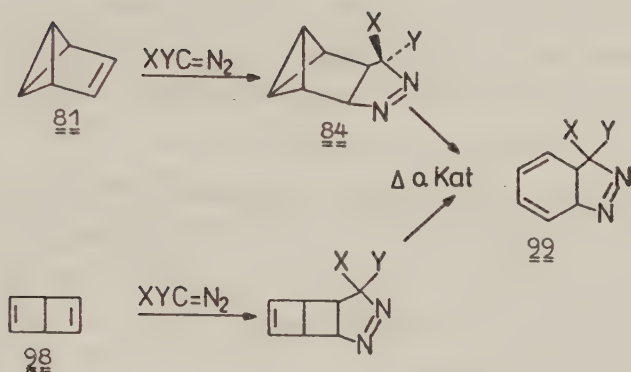


Die stereochemische Analyse ergab, daß die "walk"-Umlagerung, die aus geometrischen Gründen nur suprafacial ablaufen kann, sowohl bei thermischer als auch photochemischer Anregung mit Inversion am wandernden Kohlenstoff C-7 erfolgt (si-Prozeß). Die beobachtete Inversion an C-7 entspricht nicht den Voraussetzungen von Woodward und Hoffmann ²⁾, die für die thermische Norcaradien-Norcaradien-Umlagerung Retention an C-7 gefordert haben. Zur Erklärung des überraschenden stereochemischen Ver-

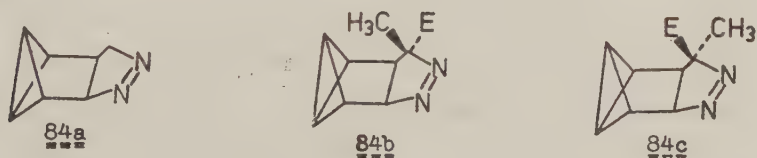
laufs wurde daher ein intermediäres Diradikal 15 formuliert, das offensichtlich keine Möglichkeit der konformativen Äquilibration besitzt. Es ist daher wünschenswert, ein solches Diradikal auf unabhängigem Wege zu generieren und seine Reaktivität zu untersuchen.

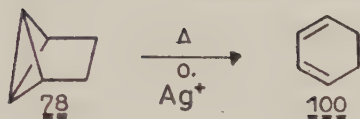


Eine mögliche Vorstufe für das Diradikal 15 wäre das Δ^1 -Pyrazolin 14, das durch thermisch oder photochemisch induzierte Abspaltung von molekularem Stickstoff zu dem gewünschten Diradikal 15 führen sollte ⁷¹⁾. Bisher sind solche Δ^1 -Pyrazoline vom Typ 14 unbekannt. Formal sind sie die Produkte einer 1.3-dipolaren Cycloaddition ⁷²⁾ von Diazoalkanen an Toluol. Da Benzol und seine einfachen Derivate wie Toluol zu reaktions-träge gegenüber der 1.3-dipolaren Cycloaddition ⁵⁸⁾⁷³⁾ von Diazoalkanen sind, dürften Δ^1 -Pyrazoline vom Typ 14 nur auf einem Umweg zugänglich sein.

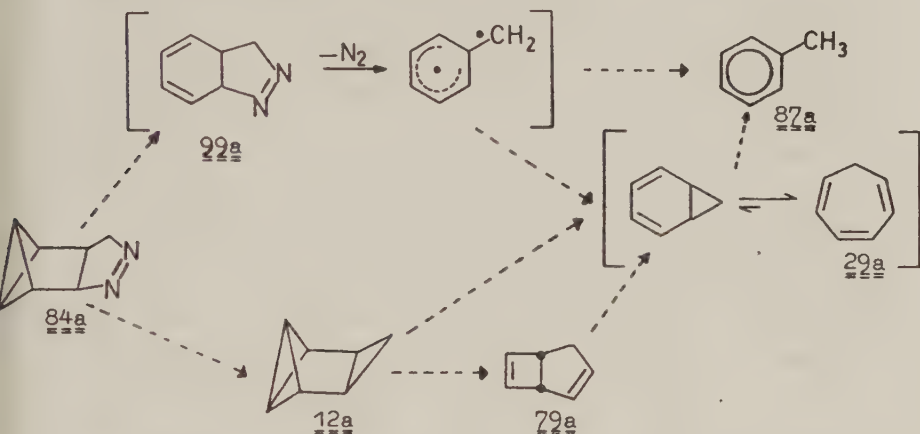


Mögliche Vorstufen für den Grundkörper 99 sind daher die Cycloaddukte von Diazoalkanen an die gespannten Valenzisomeren des Benzols -Benzvalen 81 oder Dewar-Benzol 98-, die dann zu den gewünschten Δ^1 -Pyrazolinen des Benzols thermisch oder katalytisch isomerisiert werden müßten. Da die Diazoalkan-Addukte des Benzvalens 84a, 84b und 84c leicht zugänglich sind, haben wir versucht, die Valenzisomerisierung zu den entsprechenden Benzoladdukten zu erreichen.





Wir haben daher die Thermolyse von 84a in der stationären Gasphase etwas genauer untersucht.



Die Thermolyse von 84a bei 231°C führt zu vier Produkten, deren Verhältnis sowohl zeit- als auch druckabhängig ist. Die vier Produkte konnten durch Vergleich der GC-Retentionszeiten mit denen von authentischen Proben als 12a, 79a, 29a und Toluol 87a identifiziert werden. Unter den Thermolysebedingungen sind 12a und 79a nicht stabil und lagern sich ihrerseits in 29a und Toluol um. Die Druckabhängigkeit der Reaktion zeigt, daß hier chemische Aktivierung die Produktenverteilung wesentlich beeinflußt. Durch Druckerhöhung von 2.6 auf 70 Torr kann die Toluol-

bildung weitgehend unterdrückt werden. Außerdem beobachtet man zwischenzeitlich eine größere Menge an 12a und 79a. Die Ergebnisse sind in Tabelle 20 zusammengefaßt.

Tabelle 20: Zeitlicher Verlauf der Thermolyse von 84a in der stationären Gasphase bei a) 70 und b) 2.6 Torr bei 231°C *.

a)	t (s)	<u>12a</u> (%)	<u>79a</u> (%)	<u>29a</u> (%)	<u>87a</u> (%)
	100	0.7	-	0.1	-
	600	4.00	0.2	1.1	0.3
	1100	6.3	0.6	2.7	0.5
	2100	9.0	1.1	7.1	0.8
	3050	10.1	1.4	12.3	1.2
	4000	10.3	1.7	18.0	1.5
	66600	0.1	1.7	90.7	7.5
b)	t (s)	<u>12a</u> (%)	<u>79a</u> (%)	<u>29a</u> (%)	<u>87a</u> (%)
	100	0.33	-	0.5	0.1
	600	1.79	0.1	2.5	0.5
	1400	3.40	0.2	5.7	1.7
	2300	4.49	0.2	9.2	3.5
	5000	5.14	0.4	18.5	9.3
	7000	4.76	0.5	24.5	13.6
	155000	2.40	-	40.4	25.6

* Die gegen p-Xylol als inneren Standard ermittelten prozentuelle Produktverteilung ist bezogen auf eine quantitative Abreaktion von 84a bei 66600 s zu den aufgeführten Produkten

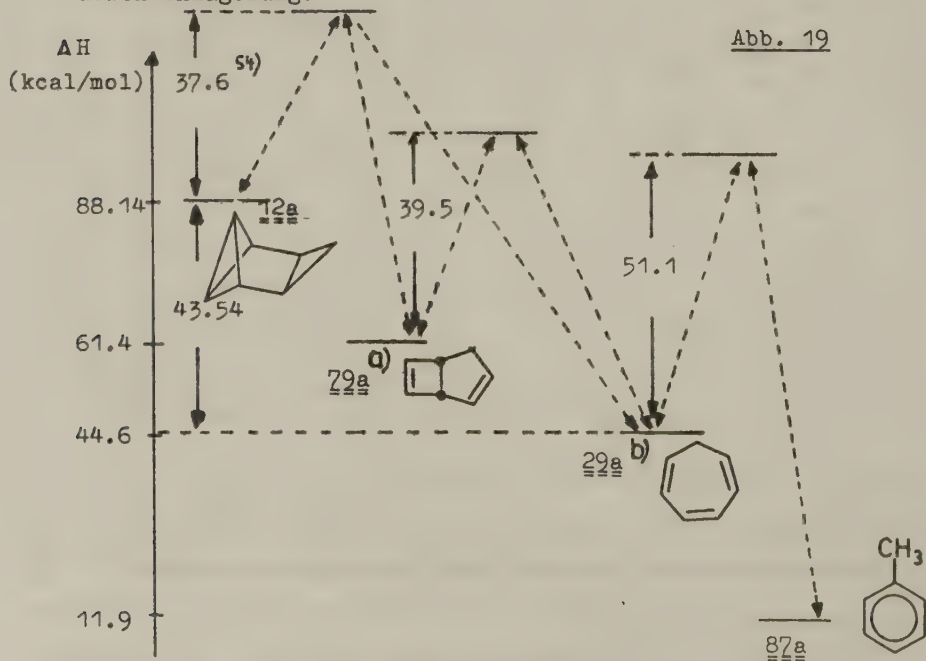
Um herauszufinden, inwieweit die Reaktion von 84a unter primärer N_2 -Abspaltung zu 12a oder unter Bicyclobutan-Ringöffnung zu 99a abläuft, haben wir auch das thermische Verhalten von 12a unter den gleichen Bedingungen wie das von 84a studiert.

Tabelle 21: Zeitlicher Verlauf der stationären Gasphasen-thermolyse von 12a bei $231^\circ C$ und a) 70, b) 4 und c) 0.7 Torr *.

a)	t (s)	<u>12a</u> (%)	<u>79a</u> (%)	<u>87a</u> (%)	<u>29a</u> (%)
	50	64.9	3.1	1.2	30.8
	600	52.4	6.7	1.8	39.2
	1200	36.7	7.9	1.9	53.5
	2200	20.3	7.0	2.1	70.5
	3100	12.8	5.7	2.2	79.3
b)	t (s)	<u>12a</u> (%)	<u>79a</u> (%)	<u>87a</u> (%)	<u>29a</u> (%)
	50	86.6	3.1	1.1	9.2
	350	73.7	3.4	2.8	20.0
	800	57.3	3.4	5.0	34.3
	1200	45.8	3.5	6.5	44.2
	2400	23.4	3.2	9.6	63.8
c)	t (s)	<u>12a</u> (%)	<u>79a</u> (%)	<u>87a</u> (%)	<u>29a</u> (%)
	100	42.9	1.8	1.6	53.71
	500	27.6		7.1	65.3
	2100	5.3		18.4	76.3
	7000	-		22.2	77.8
	9500	-		22.6	77.4

*) Wie die unverhältnismäßig hohe Konzentrationsabnahme von 12a nach sehr kurzen Thermolysezeiten zeigt, ist die Umlagerung von 12a zu 29a teilweise katalytisch bedingt. Wir vermuten, daß die Katalyse in der metallischen Zuleitung zum Injektionssystem des Gaschromatographen erfolgt.

Die in Tabelle 21 zusammengefaßten Ergebnisse der Thermolyse von 12a zeigen eine sehr ähnliche Zeit- und Druckabhängigkeit des Produktenverhältnisses wie die der Thermolyse von 84a. Die Druckabhängigkeit läßt sich wiederum auf chemische Aktivierung zurückführen. Dies bestätigt auch die Thermolyse von 79a bei niedrigem Druck (2.6 Torr), die bei 231°C nur zum Cycloheptatrien 29a ($k_{79a,29a} = 1.06 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) und nicht zum Toluol führt. In Abb. 19 sind die energetischen Verhältnisse für die Umlagerung von 12a zum Toluol 87a dargestellt. Bei niedrigen Drucken können die schwingungsangeregten Zwischenprodukte einer derartigen Energiekaskade bis zum stabilsten Endprodukt abrea-gieren. Bei höheren Drucken konkurriert dann die bimolekulare Stoßdesaktivierung der angeregten Zustände mit der monomoleku-laren Umlagerung.



a) abgeschätzt aus Benson-Inkrementen (siehe Lit. 52))

b) Lit. 39)

Die in Abb. 19 angegebene Differenz der Bildungsenthalpien von 12a und 29a haben Roth und Lennartz ⁷⁴⁾ durch kalorimetrische Messung der silberionen-katalysierten Isomerisierung 12a $\rightarrow$ 29a ermittelt.

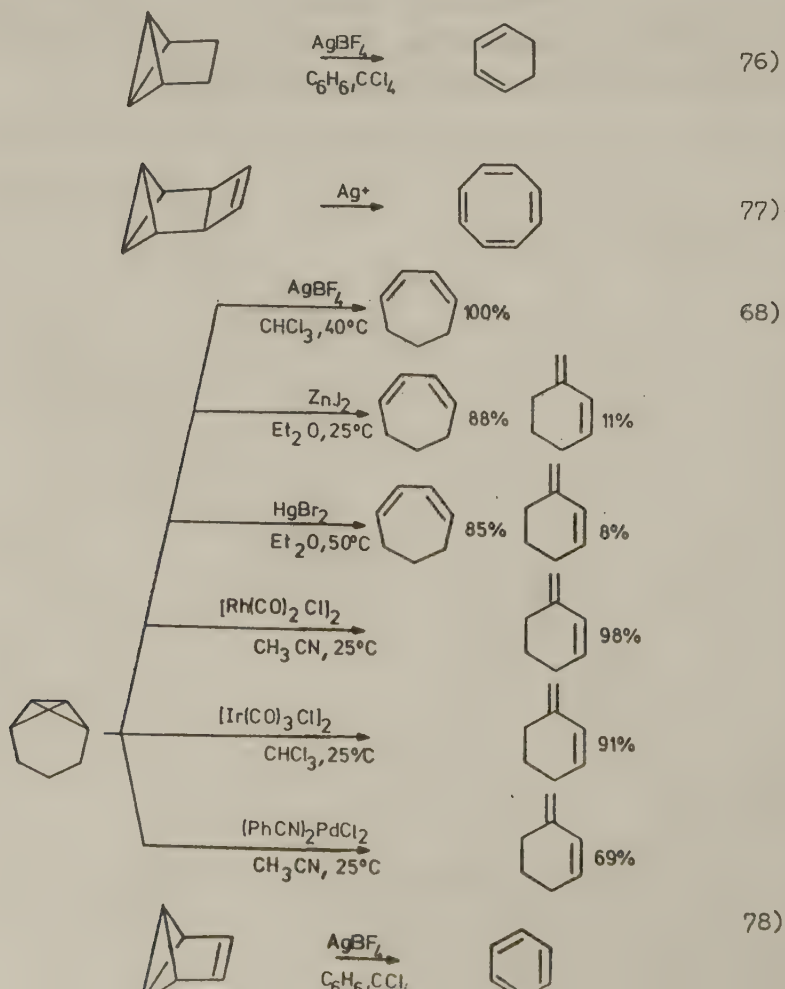
Den in den Tabellen 20 und 21 aufgeführten Ergebnissen kann man entnehmen, daß die N₂-Abspaltung aus 84a ebenso wie die aus den substituierten Pyrazolinen 84b und 84c der Bicyclobutanringöffnung vorgelagert ist. Als Primärprodukt der N₂-Abspaltung wird offensichtlich 12a gebildet, das anders als bei der Reaktion 84b, 84c $\rightarrow$ 12b, 12c sich unter den drastischeren Reaktionsbedingungen bereits weiter umlagert.

2.3.3. Versuche zur katalytischen Bicyclobutan-Ringöffnung

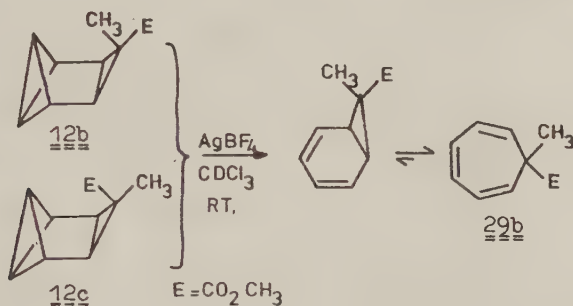
Größere Hoffnung, unser Ziel, die selektive Öffnung des gespannten Bicyclobutansystems in 84a, 84b und 84c zu erreichen, setzten wir in die mit Übergangsmetallen und deren Salzen katalysierten Reaktionen ⁶⁸⁾. In Tabelle 22 sind einige Reaktionen von Bicyclobutanderivaten mit verschiedenen Übergangsmetallkatalysatoren aufgeführt.

Tabelle 22:

Lit.



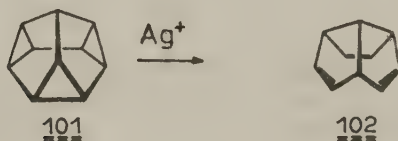
Auch lagern sich die neu synthetisierten 7,7-disubstituierten Tetracyclen 12b und 12c in Gegenwart von Silbertetrafluoroborat (AgBF_4) oder Silberperchlorat (AgClO_4) in Deuterochloroform innerhalb einer halben Stunde bei Raumtemperatur in das bekannte (Norcaradien $\rightleftharpoons$ Cycloheptatrien)derivat 29b ⁴⁾ um.



Demnach sollten besonders Silbersalze geeignete Katalysatoren für eine Ringöffnung in der von uns gewünschten Richtung sein. Setzt man eine ^1H -NMR-Probe des Gemisches von 84b und 84c in Deuterobenzol oder Deuterochloroform mit katalytischen Mengen an Silbertetrafluoroborat (AgBF_4) um, dann beobachtet man innerhalb weniger Stunden eine schwarzgraue Verfärbung und Trübung der Lösung, ohne daß eine Änderung des ^1H -NMR-Spektrums zu erkennen ist. Auch nach mehreren Tagen tauchen keine neuen Signale im ^1H -NMR-Spektrum auf. Nimmt man äquimolare Mengen oder einen Überschuß an AgBF_4 , dann nimmt die Konzentration von 84b bzw. 84c ab und es fällt ein grau-schwarzer Niederschlag aus, der nicht identifiziert werden konnte. Bei diesem Niederschlag kann es sich um die Silberkomplexe der Δ^1 -Pyr-

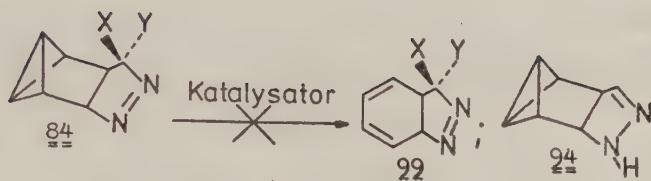
zoline 84b und 84c handeln. Dabei ist ungewiß, ob die Liganden noch die unversehrten Bicyclobutanstrukturen oder schon umgelagerte Strukturen enthalten.

Eine ähnliche Komplexierung fand de Meijere ⁷⁹⁾ bei der Umsetzung von 101 nach 102 mit Silberperchlorat in Deuterobenzol.



In diesem Fall hatte sich der Silberkomplex des umgelagerten Liganden gebildet. Komplexiertes 102 konnte durch Umsetzung mit konzentriertem Ammoniak in Freiheit gesetzt werden. Umsetzung unseres grauen Niederschlags, der bei Zugabe von AgBF_4 zu einer Lösung von 84b und 84c ausfällt, mit wäßriger Ammoniaklösung, gefolgt von Extraktion mit Diethylether brachte keine interpretierbaren Ergebnisse. Außer AgBF_4 oder AgClO_4 haben wir noch die katalytische Wirkung von Palladium/Aktivkohle und Tris (triphenylphosphin)-rhodium(I)chlorid untersucht ⁸⁰⁾. Bei den Δ^1 -Pyrazolinen 84b und 84c zeigt sich auch nach mehreren Tagen keine merkliche Reaktion mit diesen Katalysatoren.

Bei Raumtemperatur reagiert auch das unsubstituierte Pyrazolin 84a nicht mit AgBF_4 oder AgClO_4 . Beim Erwärmen auf 80°C beobachtet man eine Reaktion von 84a in Gegenwart dieser Katalysatoren. Laut ^1H -NMR-Spektrum lagert sich 84a in das Δ^2 -Pyrazolin 94 um.



a: X = Y = H

b: X = CH₃, Y = CO₂CH₃

c: X = CO₂CH₃, Y = CH₃

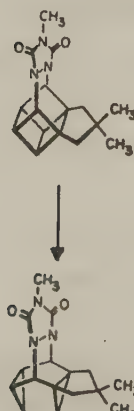
Katalysator: AgBF₄; AgClO₄; Pd/C; C₅₄H₄₅ClP₃Rh; Ag;
BF₃·(CH₃)₂O; Eutektikum: AgNO₃, AgCl, KNO₃

Als nächstes versuchten wir die Umlagerung im Strömungssystem am Ag-Kontakt zu erreichen. Bis 350°C konnte 84a unzersetzt zurückgewonnen werden. Erst bei 400°C traten dann die typischen Signale für Toluol im ¹H-NMR-Spektrum auf.

Auch Versuche mit Lewis-Säuren wie BF₃-Etherat führten nicht zum Erfolg. Im ¹H-NMR-Spektrum waren keine definierten Produkte zu beobachten.

Eine letzte Hoffnung setzten wir in die von Paquette et al ⁷⁰⁾ 1978 beschriebene Umsetzung mit Eutektikumschmelzen. Bei diesem Verfahren konnten gespannte organische Moleküle, die bei herkömmlichen Katalysemethoden keine Reaktion zeigten, quantitativ umgelagert werden. Ein Paradebeispiel ist in Tabelle 23 aufgeführt.

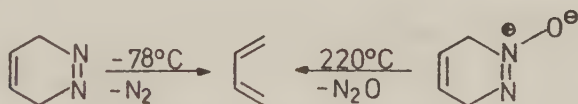
Tabelle 23:

Umlagerung	Bedingung	Ausbeute
	AgClO_4 , C_6H_6 , 80°C , 3d	0 %
	AgNO_3 , Dioxan- $-\text{H}_2\text{O}$, 130°C , 84h	20 %
	Eutektikum: $\text{AgNO}_3 - \text{AgCl} - \text{KNO}_3$ $0.59 : 0.38 : 0.03$ 130°C , 16h	100 %

Das in Tab. 23 angegebene Eutektikum wurde mit 84a laut Vorschrift versetzt und langsam unter Argon auf die Schmelztemperatur von 113°C gebracht. Bevor diese Temperatur jedoch erreicht wurde, fing diese Mischung bei etwa 110°C Feuer und brannte ab. Auch der Versuch, das Eutektikum zunächst zu schmelzen und erst anschließend das Pyrazolin 84a hinzuzugeben, endete bei der Zugabe des Pyrazolins zu dieser Schmelze mit einer Explosion unter Feuererscheinung.

2.3.4. Darstellung von 7,8-Diazatetracyclo(4.4.0.0^{2,4}.0^{3,5})
 nona-7-en-7(8)-N-Oxid 95b und 95a, thermische und
 katalytische Eigenschaften

Wie die bisherigen Thermolysen der Pyrazoline 84a, 84b und 84c verdeutlicht haben, wird bei der thermischen Anregung dieser Systeme ausschließlich Stickstoff eliminiert. Die Bicyclobutan-einheit bleibt in den dabei gebildeten Produkten erhalten. Es ist daher als nächstes geplant, die Azofunktion in 84a vor der leichten Stickstoffeliminierung zu schützen. Als mögliche Schutzgruppe kommt die Azoxy-Funktion in Frage, die thermisch bedeutend stabiler als die Azofunktion ist, wie folgendes Beispiel belegt ⁸¹⁾.



Außerdem spricht für die Einführung einer solchen Azoxy-Funktion die leichte Zugänglichkeit dieser Substanzklasse durch Oxidation der entsprechenden Diazaverbindung mit m-Chlorperbenzoesäure ⁸²⁾. Bei der Umsetzung von 84a mit m-Chlorperbenzoesäure erhielten wir ein 1:1-Gemisch der beiden isomeren N-Oxide 95a und 95b in 37 %iger Ausbeute.

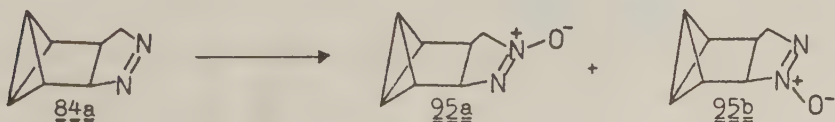
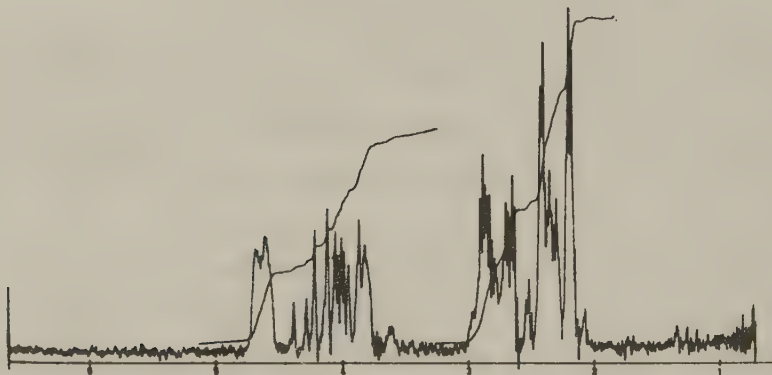
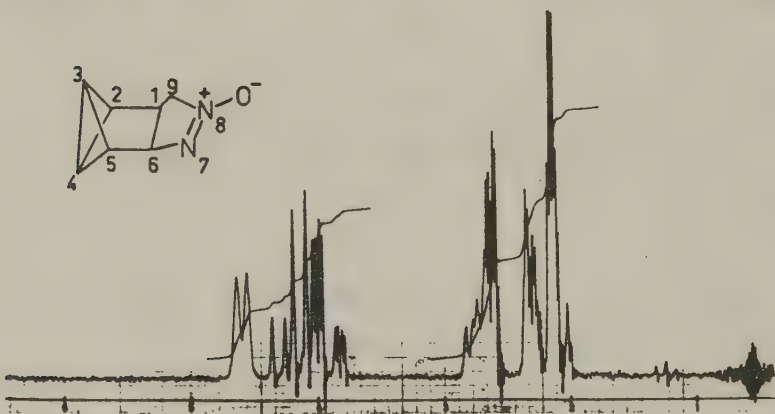
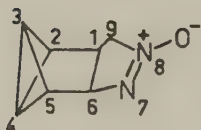


Abb. 20: ^1H -NMR-Spektren von a) Gemisch 25a, 25b,
b) 25a und c) 25b (90 MHz, CDCl_3 , TMS), δ (ppm)

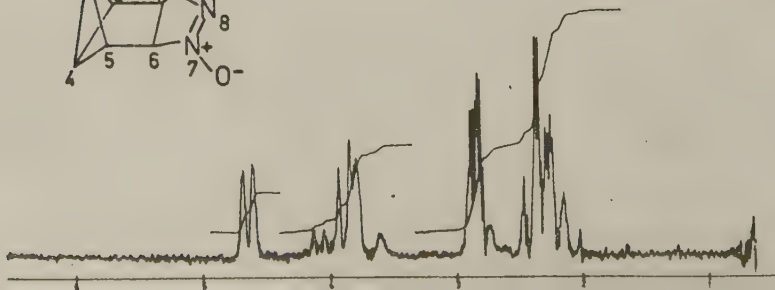
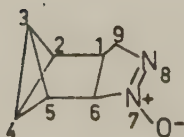
a)



b)



c)

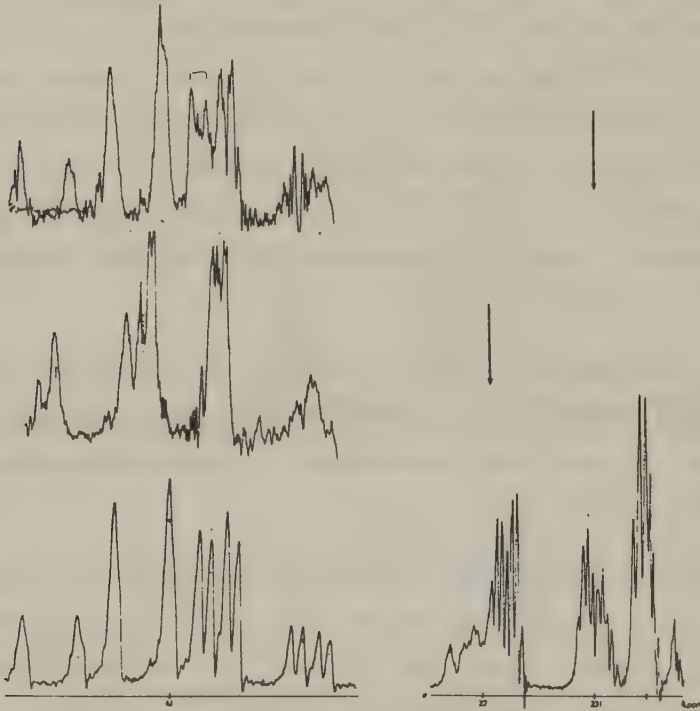


Die beiden neuen Verbindungen konnten säulenchromatographisch aufgetrennt werden. Man erhielt als erste Fraktion dieser Trennung einen weißen kristallinen Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 80 - 93°C. Als zweite Fraktion fiel eine viskose leicht gelb gefärbte Flüssigkeit an. Bei diesen beiden Verbindungen sollte es sich aufgrund der spektroskopischen Daten (siehe experimenteller Teil) um die beiden Diastereoisomeren 95a und 95b handeln. Besonders charakteristisch sind die ^1H -NMR-Spektren (Abb. 20).

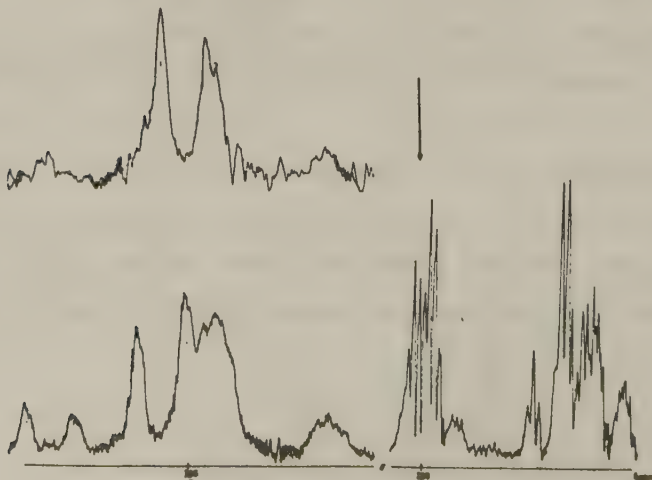
Eine Zuordnung der Signale zu den einzelnen Wasserstoffen wurde durch Vergleich mit den ^1H -NMR-spektroskopischen Daten von 84b und 84c und durch verschiedene Doppelresonanzexperimente ermöglicht (Abb. 21).

Strahlt man bei 95a mit einem 2.R.F.-Feld bei $\delta = 2.70$ ppm (1-H, 5-H) ein, so wird aus dem Multipllett bei $\delta = 3.78-4.40$ ppm (9-CH₂) formal ein Quartett mit $J = 15$ Hz. Man beobachtet nun nur noch eine typisch geminale Kopplung ²⁵⁾. Da die chemische Verschiebung der beiden Wasserstoffe an C-9 deutlich verschieden ist, bilden sie zwei Dubletts aus ($J_{9,9'} = 15$ Hz), deren innere Linien zusammenfallen. So entsteht dann der Eindruck eines formalen Quartetts bei Entkopplung von 1-H. Dagegen bewirkt eine Einstrahlung bei $\delta = 2.31$ ppm nur einen Wegfall der Feinkopplungen beim Multipllett bei $\delta = 3.78 - 4.40$ ppm (9-CH₂), was darauf hindeutet, daß hier die Resonanzfrequenz von 2-H liegen muß. Ähnliche Ergebnisse finden wir bei Doppelresonanzversuchen mit dem Diastereoisomeren 95b. Wird das Multipllett

Abb. 21: Doppelresonanzexperimente von 95a (90 MHz, CDCl_3),
(Pfeile kennzeichnen den Ort der jeweiligen Einstrahlung,



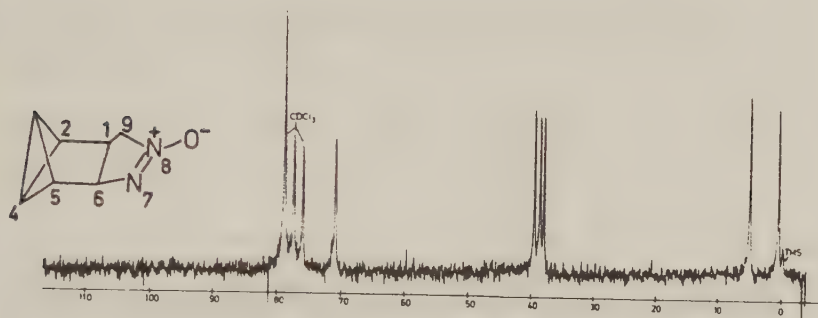
Doppelresonanzexperimente von 95b (90 MHz, CDCl_3),
(Pfeile kennzeichnen den Ort der jeweiligen Einstrahlung,



bei $\delta = 2.71 - 2.97$ ppm (1-H,5-H) bestrahlt, so wird ebenfalls für das Multipllett bei $\delta = 3.53 - 4.17$ ppm (9-CH₂) eine Vereinfachung zum formalen Quartett mit $J_{9,9'} = 15$ Hz beobachtet.

Die ¹H-NMR-Daten lassen allerdings keine Aussage zu, ob nun der Sauerstoff am Stickstoff N-7 oder -8 gebunden ist. Hierzu sind die ¹³C-Spektren von 95a und 95b (Abb. 22 und 23) sehr aufschlußreich.

Abb. 22: a) ¹³C-NMR-Spektrum von 95a (22.6 MHz, CDCl₃), δ (ppm)



b) "off-resonance"-Spektrum von 95a (22.6 MHz, CDCl₃)

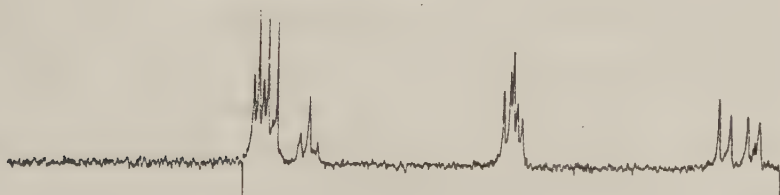
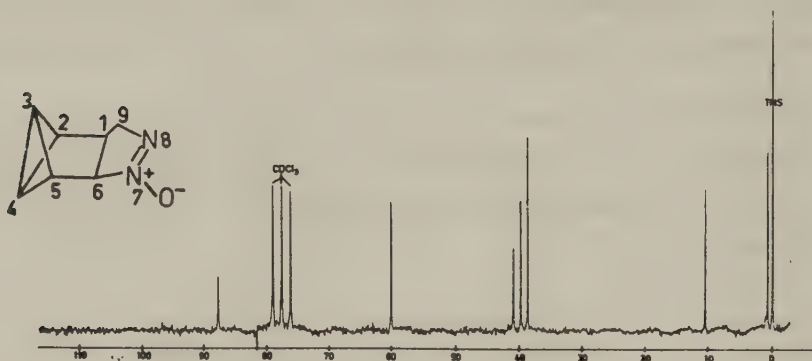
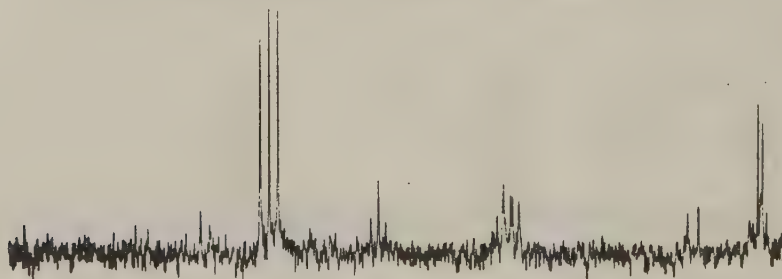


Abb. 23: a) ^{13}C -NMR-Spektrum von 95b (22.6 MHz, CDCl_3), δ (ppm)

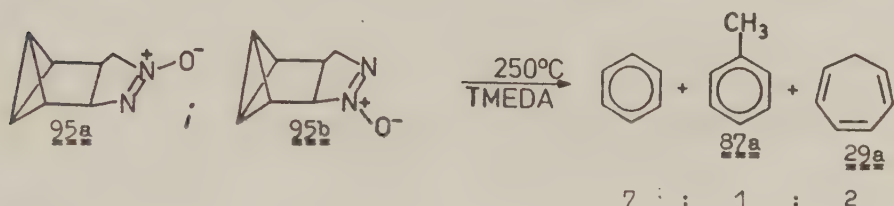


b) "off-resonance"-Spektrum von 95b (22.6 MHz, CDCl_3)



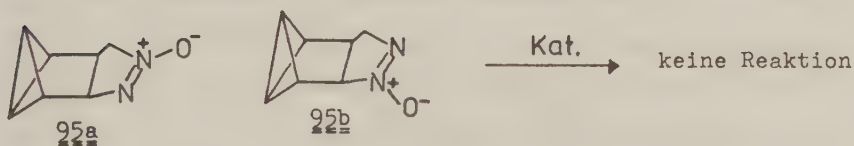
Die Zuordnung der Signale zu den einzelnen Kohlenstoffen wurde durch "off-resonance"- ^{13}C -NMR-Spektren ermöglicht (Abb. 22 und 23) ⁸³⁾. Auffallend ist die unterschiedliche Absorption der Kohlenstoffe C-9 und C-6. Da beim Diastereoisomeren 95a der Kohlenstoff C-9 bei tieferen und der Kohlenstoff C-6 bei höherem Feld im Vergleich zum Diastereoisomeren 95b absorbiert, sollte in Verbindung 95a der Sauerstoff an N-8 in 95b an N-7 gebunden sein.

Die Thermolyse der N-Oxide 95a und 95b in Tetramethylethylen-diamin (TMEDA) in einem ^1H -NMR-Röhrchen zeigte, daß 95a und 95b bis 200°C stabil sind (^1H -NMR-spektroskopische Analyse).



Nach 14 Stunden bei 250°C waren die Ausgangssignale für 95a und 95b verschwunden, dafür zeigte das ^1H -NMR-Spektrum ein deutliches Benzolsignal und die typischen Absorptionen für Toluol. Eine gaschromatographische Analyse dieser Thermolysemischung zeigte neben Benzol und Toluol noch die Existenz von Cycloheptatrien 29a im Verhältnis 7:1:2 an.

Da über die Thermolyse keine selektive Ringöffnung der Bicyclobutaneinheit in 95a und 95b zu erreichen war, wurde schließlich ihr Verhalten gegenüber Silbersalzen untersucht.



Katalysator: AgBF_4 , AgClO_4 ;

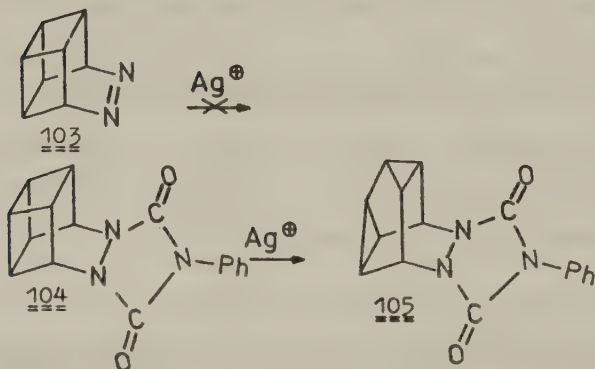
Eutektikum: AgNO_3 , AgCl , KNO_3

Außer einer Dunkelfärbung der Lösungen konnte weder bei Raumtemperatur noch bei längerem Erhitzen irgendeine Umlagerung bei 95a bzw. 95b festgestellt werden. Auch ein Umlagerungsversuch mit der schon erwähnten Eutektikumschmelze ⁷⁰⁾ blieb ohne Erfolg.

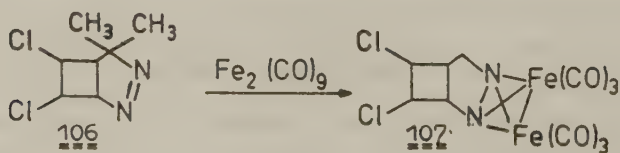
2.3.5. Darstellung des Eisencarbonylkomplexes von 84a,

Versuche zur katalytischen Ringöffnung

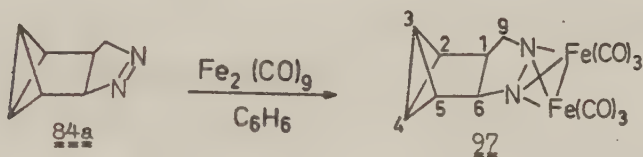
Ein ähnlicher Mißerfolg der silberionen-katalysierten Umlagerung wird auch von der Diazaverbindung 103 berichtet ⁸⁴⁾, die keine Reaktion bei der Umsetzung mit Ag^+ zeigt, während die Vorstufe 104 sich glatt zu 105 isomerisiert.



Daher ist als nächstes beabsichtigt, auch bei 84a die Azofunktion zu blockieren oder zu reduzieren, um dann vielleicht die katalytische Ringöffnung zu erreichen. Eilbracht ⁸⁵⁾ setzte z. B. das Δ -1-Pyrazolin 106 mit Eisenenneacarbonyl ($\text{Fe}_2(\text{CO})_9$) zu dem entsprechenden Eisenkomplex 107 um.

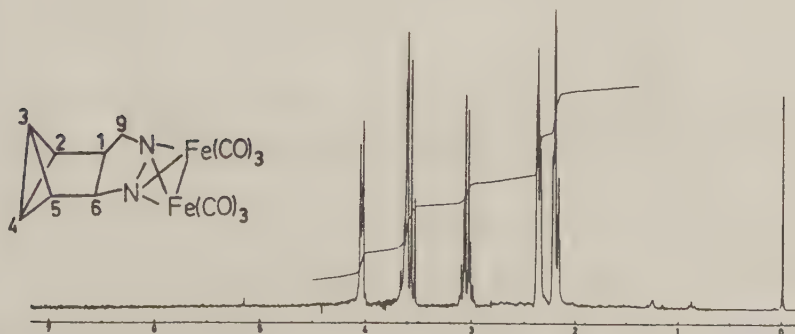


Analog dieser Vorschrift setzten wir 7,8-Diazatetracyclo (4.4.0.0^{2,4}.0^{3,5})nona-7-en 84a mit Eisenenneacarbonyl in Benzol um und erhielten nach der Aufarbeitung einen dunkelroten Feststoff.



Durch säulenchromatographische Trennung dieses Rückstandes ließen sich aus der vorlaufenden orangen Zone durch Umkristallisieren aus Hexan orangefarbene Nadeln isolieren. Bei diesem Feststoff sollte es sich aufgrund der spektroskopischen Daten (siehe experimenteller Teil) um den Bis(tricarbonylisen)-Komplex 97 handeln, dessen 250-MHz-¹H-NMR-Spektrum in Abbildung 24 wiedergegeben ist.

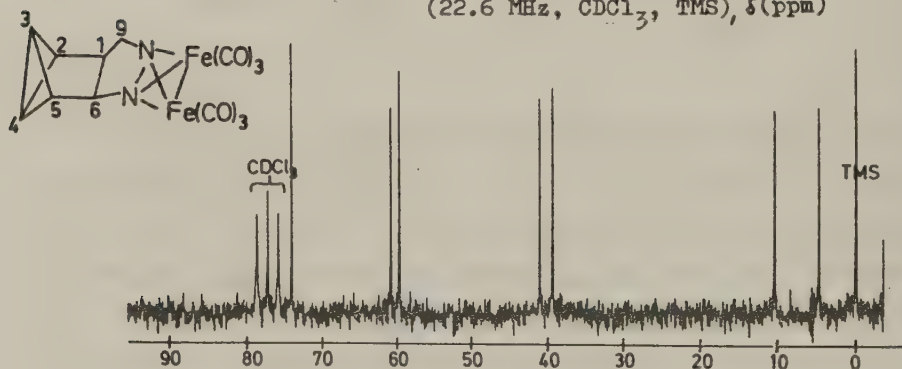
Abb. 24: ¹H-NMR-Spektrum von 97
(250 MHz, CDCl₃, TMS), δ(ppm)



Deutlich ist hier die geminale Kopplungskonstante ($J_{9,9}=10$ Hz) der unterschiedlich absorbierenden Methylenprotonen der Position 9 auszumachen. Auch wird die gleiche Kopplungskonstante ($J_{1,6}=7.5$ Hz) zwischen 1-H und 6-H wie bei dem ähnlichen N-Oxid-system 25 beobachtet.

Abb. 25:

a) ^{13}C -NMR von Komplex 27
(22.6 MHz, CDCl_3 , TMS), $\delta(\text{ppm})$



b) "off-resonance" ^{13}C -NMR von 27
(22.6 MHz, CDCl_3 , TMS)

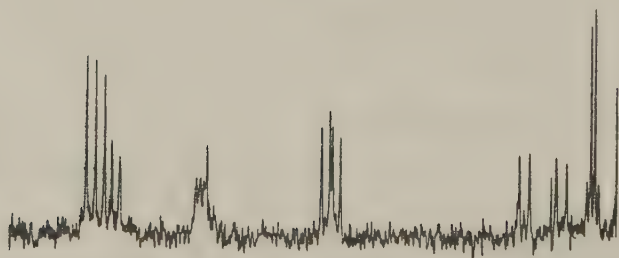


Abbildung 25 zeigt die ^{13}C -NMR-Spektren von Komplex 25. Die Zuordnung der Signale zu den einzelnen Kohlenstoffen konnte durch "off-resonance" und Vergleich mit den ^{13}C -NMR-Spektren von 25

ermöglicht werden. Wegen der geringen chemischen Verschiebung zwischen den Kohlenstoffen C-1 und C-9 fällt hier bei "off-resonance" das Dublett (C-1) und das Triplett (C-9) zu einem vermeintlichen Multiplett zusammen.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von 97 lassen allerdings keine Aussage darüber zu, ob es sich um einen Tricarbonyleisen- oder Bis(tricarbonyleisen)-Komplex handelt. Dies kann aber aus der Absorption im Infrarotspektrum ersehen werden. Die Schwingungen bei 2063, 2018, 1987 und 1976 cm^{-1} weisen 97 als Bis(tricarbonyleisen)-Komplex aus ⁸⁵⁾. Dies wird zusätzlich durch das Massenspektrum von 97 erhärtet.

Es wurde auch an Komplex 97 das Verhalten gegenüber Silberkatalyse untersucht.



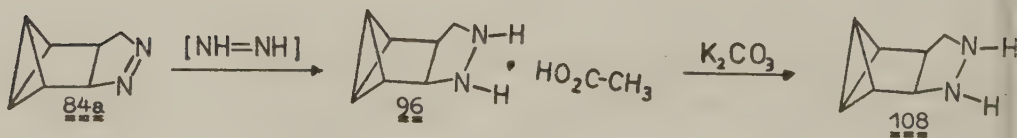
Katalysator: AgBF_4 ; AgClO_4 ; Eutektikum: AgNO_3 ,
 AgCl , KNO_3

Leider zeigt auch dieser Eisenkomplex 97 das gleiche Verhalten wie die von der Bicyclobutaneinheit her ähnlichen Verbindungen 84 und 95. Weder in Gegenwart von Silbertetrafluoroborat (AgBF_4) noch Silberperchlorat (AgClO_4) ist eine Umlagerung in 97 zu beobachten. Bei der Zugabe zu der vorher erwähnten Eutektikum-Schmelze ⁷⁰⁾ ereignete sich auch hier eine heftige Explosion.

2.3.6. Darstellung des Hydrazo-Essigsäurekomplexes 96,

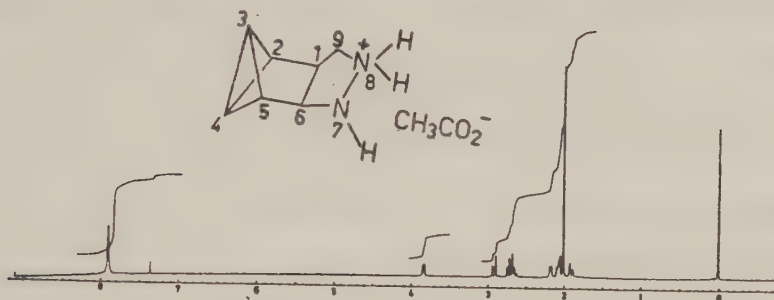
Versuche zur katalytischen Ringöffnung

Eine weitere Möglichkeit, die katalytische selektive Öffnung der Bicyclobutaneinheit in 84a zu erreichen, sahen wir in der Hydrierung der Azo - zur Hydrazofunktion. Katalytische Hydrierungen schieden hierbei aus, da die Gefahr bestand, daß die Bicyclobutaneinheit ebenfalls zum gesättigten System abreagiert. Mit Diimin, das aus Azodicarbonsäuredikaliumsalz und Eisessig generiert wurde ⁸⁶⁾, setzten wir 7,8-Diazatetracyclo-(4.4.0.0^{2,4}.0^{3,5})nona-7-en 84a in Methylenchlorid um. Nach Abnutschen des Feststoffes erhielten wir einen öligen, gelben Rückstand, aus dem durch Sublimation ein weißer kristalliner Feststoff (Fp = 69 - 71°C) isoliert werden konnte. Bei diesem Feststoff sollte es sich aufgrund der spektroskopischen Daten (siehe experimenteller Teil) jedoch nicht um die erwartete Hydrazoverbindung sondern um den entsprechenden Hydrazo-Essigsäure-Komplex 96 handeln.



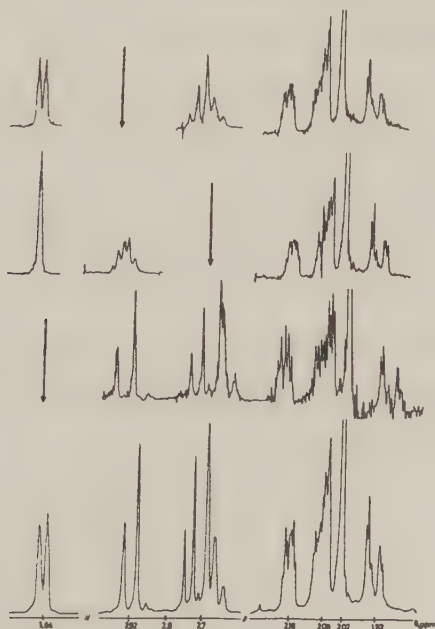
Deutlich tritt im ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 26) die Methylgruppe der Essigsäure als Singulett bei $\delta = 2.02$ ppm auf. Auffallend ist auch die breite Tieffeldabsorption mit der Intensität für drei Protonen, deren chemische Verschiebung konzentrationsabhängig ist. Offensichtlich handelt es sich hier um die

Abb. 26: ^1H -NMR-Spektrum von 96
(250 MHz, CDCl_3 , TMS), $\delta(\text{ppm})$



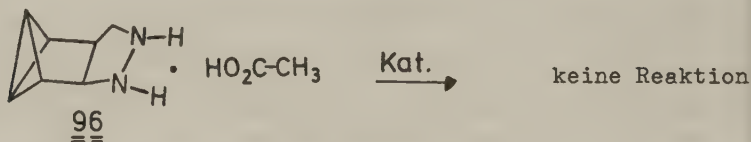
Absorption der 3 N-H-Wasserstoffe, die einem auf der NMR-Zeitskala schnellen Austausch unterliegen. Auch Doppelresonanzexperimente (Abb. 27) bestätigen die gewählte Strukturzuordnung für 96.

Abb. 27: Doppelresonanzexperimente von 96 (250 MHz, CDCl_3) (Pfeile kennzeichnen den Ort der jeweiligen Einstrahlung)



Strahlt man mit einem 2.R.F.-Feld bei $\delta = 2.70$ ppm ein, so vereinfacht sich das Dublett bei $\delta = 3.84$ ppm (6-H) zu einem breiten Singulett, was darauf hindeutet, daß hier die Resonanzfrequenz von 1-H liegen muß. Umgekehrt bewirkt eine Einstrahlung in das Dublett bei $\delta = 3.84$ ppm (6-H) den Wegfall der 6 Hz-Kopplung beim Multiplett $\delta = 2.70$ ppm (1-H und 9-H).

Auch an diesem System 96 wurde das Verhalten gegenüber Silberkatalyse studiert.



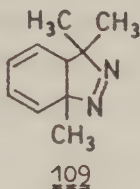
Katalysator: AgBF_4 ; AgClO_4

Eutektikumgemisch: AgNO_3 , AgCl , KNO_3

Weder in Gegenwart von Silbertetrafluoroborat (AgBF_4) noch Silberperchlorat (AgClO_4) ist eine Umlagerung der Bicyclobutaneinheit in 96 zu beobachten. Bei der Zugabe von 96 zu der Eutektikum-Schmelze ⁷⁰⁾ trat eine Schwarzfärbung der gesamten Schmelze auf. Die Aufarbeitung ⁷⁰⁾ der Schmelze erbrachte kein Ergebnis.

Auch die freie Hydrazo-Verbindung, die durch Umsetzung mit K_2CO_3 hergestellt wurde, zeigte in Gegenwart von AgBF_4 keine Tendenz zur Umlagerung.

In der Zwischenzeit gelang es auf einem anderen Wege Verbindung 109 zu synthetisieren ⁸⁷⁾.

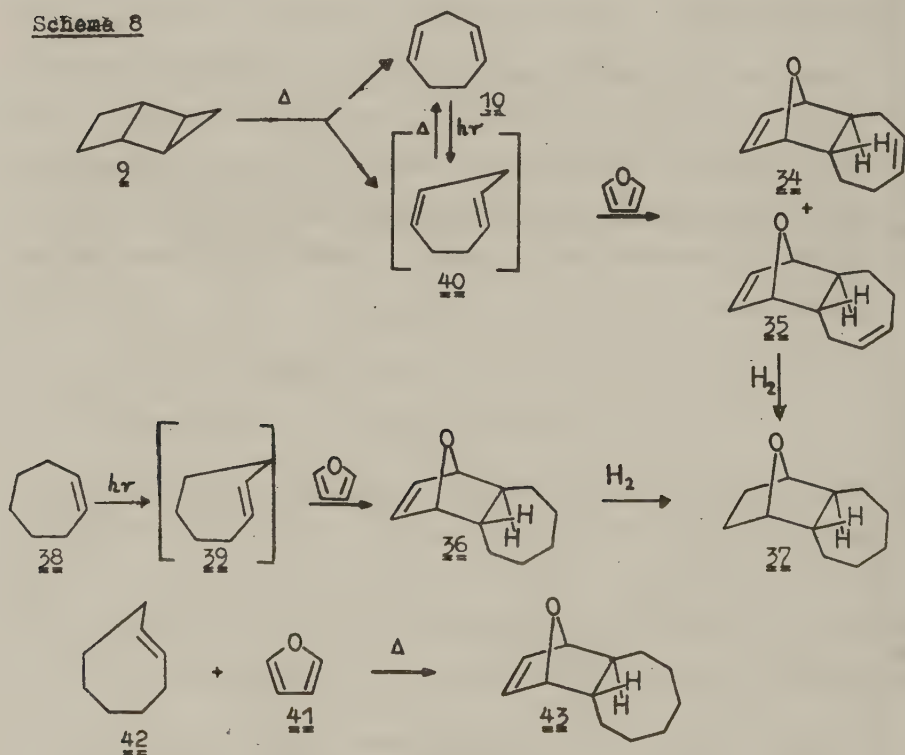


Diese Substanz stellt einen gewünschten Vertreter der neuen Verbindungsklasse dar, die sich formal aus einer Addition von Diazopropan an Toluol ergibt. Da wir auf unserem Syntheseweg bis Verbindung 108 keine Möglichkeit der Generierung eines analogen Grundsystems 109 gefunden haben, wurde unser Projekt abgebrochen.

3. Zusammenfassung

Die Thermolyse des anti-Tricyclus 9 erfolgte bevorzugt im Sinne einer konzertierten ($\sigma_s^2 + \sigma_a^2$)-Reaktion und führte zum cis,trans-Cycloheptadien 40, das durch Abfangversuche mit Furan nachgewiesen werden konnte (Schema 8).

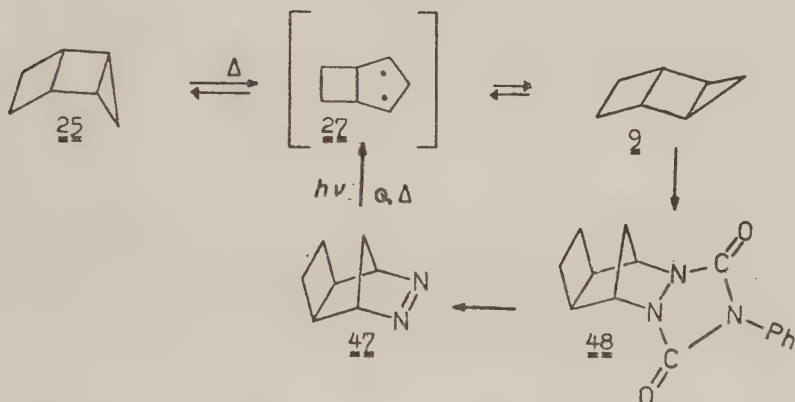
Schema 8



Die strukturelle und stereochemische Zuordnung der Abfangprodukte 34 und 35 basiert auf dem Vergleich der 1H -NMR-Spektren mit denen der Furanaddukte 36 und 43. Das Addukt 36 wurde durch sensibilisierte Bestrahlung von cis-Cyclohepten 38 in Gegenwart

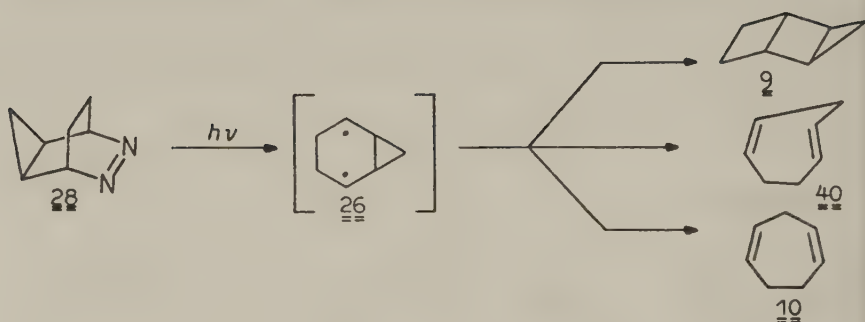
von Furan dargestellt und ergab bei der katalytischen Hydrierung ein Produkt 37, das identisch ist mit dem Reduktionsprodukt des Isomerengemisches 34 und 35. Durch Diels-Alder Reaktion von trans-Cycloocten 42 mit Furan wurde Addukt 43 gebildet. Über die Abfangreaktionen 40 $\rightarrow$ 34 + 35 und 42 $\rightarrow$ 43 konnte eine obere Grenze für die trans $\rightarrow$ cis-Isomerisierung (40 $\rightarrow$ 10) beim 1,4-Cycloheptadien 10 abgeschätzt werden.

Schema 9



Für die Umlagerung des syn-Isomeren 25 wurde dagegen ein zweistufiger Verlauf über das intermediäre Diradikal 27 wahrscheinlich gemacht (Schema 9). Dies resultiert aus der unabhängigen Generierung von 27 und aus dem Studium seines chemischen Verhaltens. Das Diradikal 27 wurde aus der Diazaverbindung 47 gewonnen, die durch Umsetzen von 9 mit N-Phenyltriazolindion und konventionellen Abbau des Adduktes 48 dargestellt wurde (Schema 9). Die exo-Konfiguration in 47 ergibt sich aus den spektroskopischen Eigenschaften und aus ^1H -NMR-Shift-Versuchen.

Schema 10



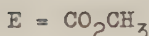
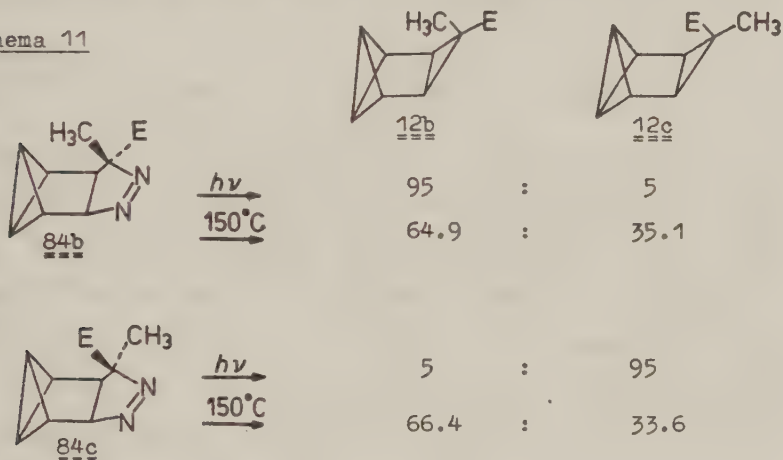
Die Reaktionsprodukte bei der Photolyse von Diazoverbindung 28 machten dagegen deutlich, daß Diradikal 26 kein Intermediärprodukt bei der Umlagerung 25 $\rightarrow$ 9 sein kann (Schema 10).



Für die thermische Umlagerung der polycyclischen Verbindungen 13a $\rightarrow$ 79a und 11a, 12a $\rightarrow$ 79a + 29a konnte die in der Literatur

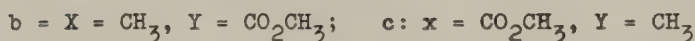
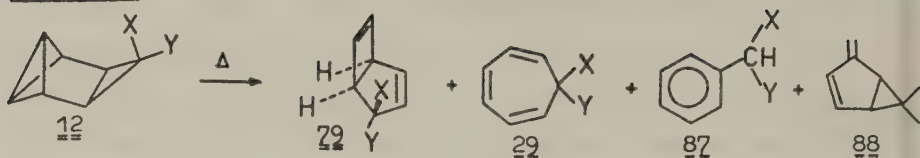
diskutierte cis,cis,trans-Zwischenstufe 68a durch Abfangversuche mit Furan nicht nachgewiesen werden. Anders als im cis,trans-1,4-Cycloheptadien 40 sind hier offensichtlich die monomolekularen Folgereaktionen (68a $\rightarrow$ 79a bzw. 68a $\rightarrow$ 29a) in Konkurrenz zu der bimolekularen Abfangreaktion zu schnell.

Schema 11



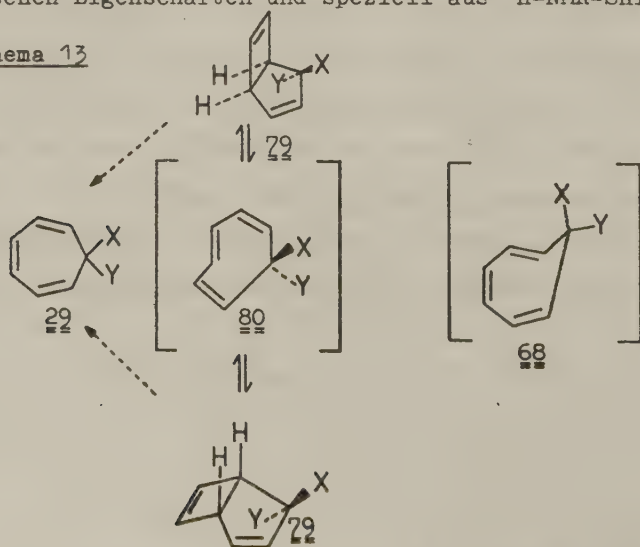
Die 7,7'-substituierten Tetracyclen 12b und 12c konnten durch photochemische Stickstoffabspaltung aus den Pyrazolinen 84b und 84c erhalten werden. Während die Photolyse der jeweils getrennten Verbindungen 84b und 84c überwiegend zu einem stickstofffreien Reaktionsprodukt führte, verlief hingegen die thermische Stickstoffeliminierung stereounspezifisch (Schema 11).

Schema 12



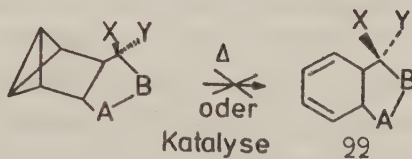
Bei der Thermolyse der 7,7'-substituierten Tetracyclen 12b und 12c wurde jeweils stereospezifisch nur das bicyclische Dien 29b oder 29c neben 29b, 87 und 88 gebildet (Schema 12). Dieses Ergebnis macht den in der Literatur über mehrere diradikalische Zwischenstufen diskutierten Mechanismus wenig wahrscheinlich. Wir schlagen dagegen eine Reihe von konzertierten Reaktionen vor, die die Stereospezifität der Umlagerung 12 $\rightarrow$ 29 erklären könnten. Die strukturelle und stereochemische Zuordnung in 12b, 12c, 29b und 29c ergibt sich aus den spektroskopischen Eigenschaften und speziell aus 1H -NMR-Shift-Versuchen.

Schema 13



Bei der Thermolyse der bicyclischen Diene 79b und 79c wurde in einem geringen Maß (~3 %) jeweils die Bildung des anderen diastereomeren Bicycloheptadien-Systems beobachtet. Dieses Ergebnis legt die Vermutung nahe, daß die Diastereomerisierung 79b → 79c intermediär über das cis,trans,cis-Cycloheptatrien 80 und nicht über das cis,cis,trans-Cycloheptatrien 68 erfolgt.

Schema 14



	X	Y	-A -B-
<u>84b</u>	CH ₃	CO ₂ CH ₃	-N=N-
<u>84c</u>	CO ₂ CH ₃	CH ₃	-N=N-
<u>84a</u>	H	H	-N=N-
<u>95a</u>	H	H	-N=N(O)- + -
<u>95b</u>	H	H	-N(O)=N- + -
<u>97</u>	H	H	-N(Fe(CO ₃))=N(Fe(CO ₃))-
<u>96</u>	H	H	-NH-NH-·CH ₃ CO ₂ H
<u>108</u>	H	H	-NH-NH-

Im Hinblick auf die Synthese von Diazoalkanaddukten an Benzol vom Typ 99 wurden die potentiellen Vorstufen 95a, 95b, 97, 96 und 108 dargestellt. Die thermische oder katalytische Isomerisierung der Bicyclobutaneinheit der in Schema 14 aufgeführten Verbindungen scheiterte jedoch.

4. Experimenteller Teil

Die Schmelz- und Siedepunkte der beschriebenen Verbindungen sind nicht korrigiert.

Die Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen:

^1H -NMR-Spektren: Hochauflösungs-Kernresonanz Spektrometer
Varian T-60, Varian A-60-D, Varian NV14,
Bruker WP80, HFX90 und WM-250.

Die chemischen Verschiebungen sind in δ -Werten angegeben, bezogen auf Tetramethylsilan als inneren Standard. Die Lösungsmittel sind jeweils aufgeführt. Für die Charakterisierung der Struktur von ^1H -NMR-Signalen werden folgende Symbole verwendet: s: Singulett, d: Dublett, t: Triplett, q: Quartett, dt: Dublett von Triplett, dm: Dublett von Multipletts, dd: Dublett von Dubletts. Außerdem sind die Integrationsverhältnisse bezogen auf die Summe der Wasserstoffe angegeben.

^{13}C -NMR-Spektren: Hochauflösungsspektrometer Bruker W90FT,
Brucker WM250

Die Signallagen sind in ppm angegeben, bezogen auf den inneren Standard TMS. Die Multiplizitäten beziehen sich auf "off-resonance"-Bedingungen.

IR-Spektren: Perkin-Elmer 681, Perkin-Elmer IR-Gitterspektrometer 325

Feste Substanzen werden in Form von KBr-Preßlingen, flüssige in reiner Form als Film (neat) in einer entsprechenden Küvette

(Schichtdicke: 0.01 mm) oder in Lösung (Schichtdicke: 0.1 mm) vermessen. Die entsprechenden Lösungsmittel sind jeweils angegeben. Angabe der Wellenzahlen erfolgt in cm^{-1} .

UV-Spektren: Varian Cary 17

Schichtdicke der Küvetten: 1 cm

MS-Spektren: CH-5 MAT-Varian

Die Aufnahme der Spektren wird mit einer Energie von 70 eV vorgenommen. Es sind jeweils die Massenzahlen m/e angegeben.

Analyse:

Massenfeinbestimmungen (MS) oder Elementaranalysen, letztere ausgeführt von der Firma Dornis und Kolbe, Mikroanalytisches Laboratorium, Mülheim/Ruhr.

Gaschromatographie

a) Analytische Gaschromatographie:

Geräte: Perkin-Elmer F-22 und Intersmat 120FB

Detektor: Flammenionisationsdetektor (FID)

Trärgas: Stickstoff (F-22) und Helium (120FB) Eingangsdruck 0.8 - 1.8 kp/cm^2

Durchfluß: F-22: 1 ml/min, Teilerhältnis cy. 1 : 150

120 FB: 1 ml/min, Teilerhältnis ca. 1 : 80

Die quantitative Auswertung der Gaschromatogramme erfolgt mit Hilfe eines Perkin-Elmer M-3 Calculating Integrators. Die angegebenen Retentionszeiten t_R sind gemessen vom Zeitpunkt der Einspritzung bis zum Beginn der Registrierung durch den Detektor.

Analytische Säulen: Glaskapillarsäulen $\varnothing = 0.28 \text{ mm}$

- 1 40 m Marlophen 814 (F-22)
- 2 50 m Marlophen 814 (120FB)
- 3 45 m Siliconöl OV101 (F-22)
- 4 70 m Siliconöl OV101 (120FB)

b) Präparative Gaschromatographie:

Gerät: Varian 90-P

Detektor: Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD)

Trägergas: Helium

Die jeweils verwendete Säule, Arbeitstemperatur, Durchflußgeschwindigkeit und Einspritzmenge sind im Text angegeben. Die Detektor- bzw. Injektortemperatur liegt üblicherweise um $20 - 30^{\circ}\text{C}$ über der Säulentemperatur.

präparative Säulen: gepackte Stahlsäulen $\varnothing = 1/4 \text{ Zoll}$
(wenn nicht anders angegeben)

- 5 5,5 m 10 % Carbowax 20 M + 2 % KOH auf Chromosorb P
- 6 2 m 20 % SE 30 auf Chromosorb P
- 7 2 m 20 % Carbowax 20 M + 5 % KOH auf Kieselgur
(Glassäule $\varnothing = 1/4 \text{ Zoll}$)
- 8 5 m 10 % Silikon DC 200 auf Chromosorb P

Thermolysen:

a) in Ampullen und ^1H -NMR-Röhrchen:

Die für die Thermolysen verwendeten Ampullen und ^1H -NMR-Röhrchen werden vor dem Einfüllen der Substanz über Nacht mit Triethylamin entsäuert, an der Ölpumpe bei 10^{-3} Torr

und 50°C trocken gezogen und im Exsikkator abgekühlt. Die Substanz wird mit einer Spritze eingefüllt, die Ampulle bzw. ¹H-NMR-Röhrchen mit einer Vakuumlinie verbunden und die Probe in einem Trockeneis/Aceton-Kühlbad eingefroren. Es wird Vakuum gezogen, mit Argon gespült, abgesperrt, entgast, erneut gekühlt, weitere zweimal mit Argon gespült, auf Hochvakuum (10^{-3} Torr) evakuiert und abgeschmolzen.

b) in Schmelzpunktröhrchen

Die Thermolyse erfolgt bei der gegebenen Temperatur (siehe Text) in einem Messingblock, in den die Schmelzpunktröhrchen aufrecht in passende Bohrungen gestellt werden. Der Messingblock befindet sich in der Mitte eines GC-Ofenraumes und wird durch Heißluft thermostatisiert. Der Heißluftthermostat besitzt eine Temperaturkonstanz von $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$. Die Temperaturmessung erfolgt mit einem Präzisions-Temperaturmeßgerät (Burster Typ: S1223 mit Pt 100 Fühler) über eine Bohrung im Zentrum des Messingblocks. Die Ablesegenauigkeit beträgt 0.01°C . Nach verschiedenen Zeitintervallen wird ein Schmelzpunktröhrchen dem Messingblock entnommen und jeweils sofort in einem Trockeneis/Aceton Kühlbad abgeschreckt. Nach Wiederauftauen der Probe wird das Schmelzpunktröhrchen geöffnet, und die Lösung wird unverzüglich gaschromatographisch analysiert.

c) in der Gasphase

Zur Durchführung der Gasphasenthermolysen im statischen System (20 l Kolben) dient die von W.R. Roth ⁶⁵⁾ beschriebene Apparatur.

Herrn Dr. W. Dietrich, Frau C. Hermsdorf, und Frau I. Dröge sowie Herrn R. Döring, Herrn J. Hartmann und Herrn K. Körner möchte ich für die Aufnahme der 250 MHz- bzw. 80 MHz-¹H-NMR-Spektren danken.

Herrn Dr. D. Müller und seinen Mitarbeiterinnen sei für die Aufnahme der Massenspektren gedankt.

Herrn M. Wette danke ich für die Aufnahme zahlreicher Infrarot-Spektren.

Herrn Ing. grad. R. Breuckmann danke ich für die Durchführung der Gasphasenkinetiken und für seine Hilfe bei der Lösung einiger gaschromatographischer Trennprobleme.

Für die Unterstützung bei den Abfangkinetiken möchte ich besonders Herrn Dr. B.P. Scholz danken.

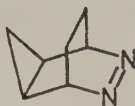
Frau B. Materne, Herrn M. Wette und Herrn J. Jäger danke ich für die zusätzliche Darstellung und Bereitstellung einer Vorstufe.

Für Diskussionen und Anregungen danke ich: Herrn Priv.-Doz. Dr. E.K.G. Schmidt, Herrn Priv.-Doz. Dr. G. Erker, Herrn Dr. F. Adamsky, Herrn Dr. W. Rüngeler, Herrn Dr. H.-J. Markwitz, Herrn Dr. K. Kropp, Herrn Dipl.-Chem. V. Glock, Herrn Dipl.-Chem. D. Schröer, Herrn Dipl.-Chem. Th. Mühlenbernd, Herrn Dipl.-Chem. K. Engel und Herrn Dipl.-Chem. K.D. Berg.

Für die gute Zusammenarbeit, menschliche Unterstützung und für Freundschaft und Spaß während der Arbeit möchte ich zusätzlich noch den Herren M. Wette, F. Adamsky und W. Rüngeler danken.

Mein besonderer Dank für das stets gezeigte Interesse und die großzügige Unterstützung dieser Arbeit gilt Herrn Prof. Dr. F.-G. Klärner.

6,7-Diazatricyclo(3.2.2.0^{2,4})non-6-en 28 ²²⁾



In Abänderung zur Literaturvorschrift ²²⁾ wird zur Extraktion der wäßrigen Ammoniaklösung statt Diethylether Methylenchlorid benutzt.

Einwaage: 4.5 g (0.02 mol) 6,7-Diazatricyclo(3.2.2.0^{2,4})non-6-en-Kupfer(I)chloridkomplex 33

Ausbeute an 28: 1.5 g (61.5 % d. Th.)

Spektroskopische Daten siehe Literatur ²²⁾.

anti-Tricyclo(3.2.0.0^{2,4})heptan 9 ¹²⁾



Photolyse von 6,7-Diazatricyclo(3.2.2.0^{2,4})non-6-en wird analog der Literaturvorschrift ¹²⁾ durchgeführt. Die Produkte werden gaschromatographisch analysiert und getrennt.

Einwaage: 1.5 g (0.012 m) 6,7-Diazatricyclo(3.2.2.0^{2,4})non-6-en

Ausbeute an 9: 0.33 g (29 % d. Th.)

(nach präparativer gaschromatographischer Trennung)

GC-Analyse der etherischen Lösung: Säule 1, 80°C

9: $t_R = 5.6 \text{ min}$ (19.8 %)

10: $t_R = 6.8 \text{ min}$ (80.2 %)

GC-Trennung der etherischen Lösung: Säule 5, 100°C

57 ml/min Helium, 150 ml Einspritzung

9: $t_R = 12 \text{ min}$

10: $t_R = 25 \text{ min}$

GC-Reinheit von 9 und 10 nach der präparativen Trennung:

>98 %

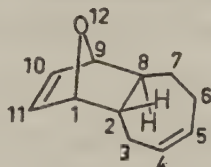
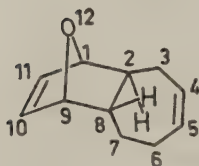
Spektroskopische Daten (siehe Literatur ¹²)

Thermolyse von Tricyclo(3.2.0.0^{2,4})heptan 9 in Gegenwart von Furan

40 mg (0.42 mmol) Tricyclo(3.2.0.0^{2,4})heptan 9 und 43 mg (0.63 mmol) frisch destilliertes Furan 41 in 500 μl Deuterobenzol werden in ein vorbehandeltes (siehe Seite 142) ¹H-NMR-Röhrchen gegeben. Das Röhrchen wird dann im Ölpumpenvakuum (10^{-3} Torr) abgeschmolzen und bei 150°C in einem hohen Becherglas voll Öl eine Stunde lang thermolysiert. Im ¹H-NMR-Spektrum (60 MHz) wird totale Abreaktion von 9 unter Ausbildung neuer Signalgruppen beobachtet.

Parallel hierzu werden 40 mg (0.42 mmol) cis,cis-Cyclohepta-1,4-dien 10 und 43 mg (0.63 mmol) frisch destilliertes Furan 41 in 500 μl Deuterobenzol als Blindprobe thermolysiert. Nach einer Stunde ist in diesem Fall keine Veränderung des ¹H-NMR-Spektrums von cis,cis-Cyclohepta-1,4-dien 10 zu erkennen.

Darstellung der Furanaddukte $\underline{34}$, $\underline{35}$ von Tricyclo
(3.2.0.0^{2,4})heptan $\underline{9}$



12-Oxa-r-1-H, t-2-H, c-8-H-tricyclo(7.2.2.0^{2,8})
undecy-4,10-dien $\underline{34}$; 12-Oxa-r-1-H, c-2-H,
t-8-H-tricyclo(7.2.2.0^{2,8}) undeca-4,10-dien $\underline{35}$

92.6 mg (0.985 mmol) Tricyclo(3.2.0.0^{2,4})heptan $\underline{9}$ und 100.59 mg (1.47 mmol) frisch destilliertes Furan $\underline{41}$ in 1 ml Benzol werden in einer vorbehandelten (siehe Seite 142) Glasampulle unter Ölpumpenvakuum (10^{-3} Torr) abgeschmolzen. Die Ampulle wird 1 h in einem 150°C heißem Ölbad thermolysiert. Nach Öffnen der Ampulle werden die flüchtigen Bestandteile im Wasserstrahlvakuum bei Raumtemperatur abgezogen und der Rückstand bei 10^{-3} Torr und 45°C (Badtemp.) als klare Flüssigkeit destilliert.

Ausbeute: 76.02 mg (47.6 % d. Th.)

GC-Analyse: Säule $\underline{1}$; 140°C

$\underline{34}$, $\underline{35}$: t_R = 22.8 min, 23.3 min

Fraktion I: 49 % (t_R = 22.8 min); Fraktion II: 51 %
 (t_R = 23.3 min)

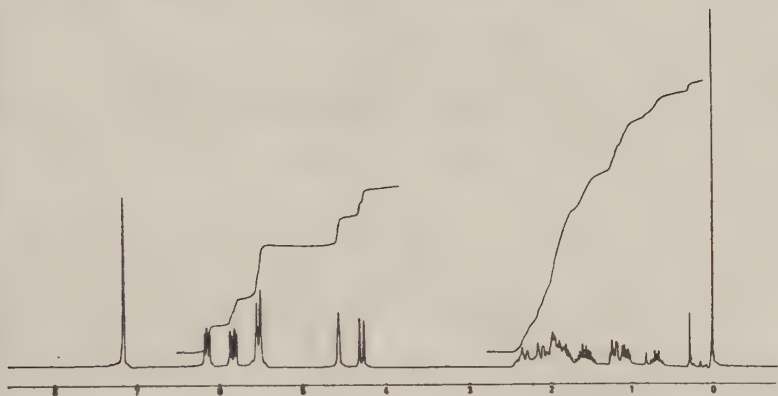
Präparative GC-Trennung

1/4" 4 m 20 % Fraktonitril VI auf Chromosorb P,

120°C, $t_R = 14$ min

$^1\text{H-NMR}$

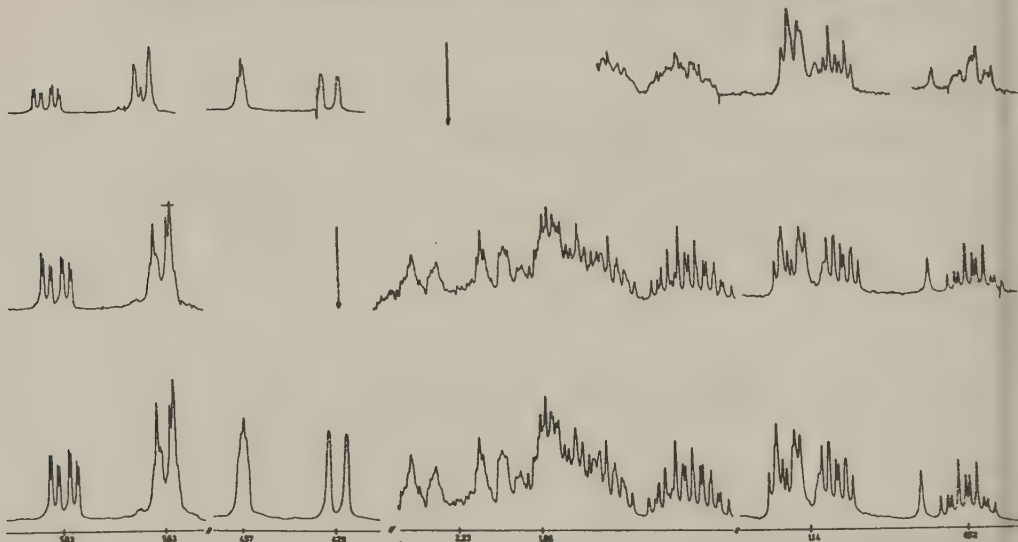
(250 MHz, C_6D_6 , TMS) (Gemisch 34, 35)



δ (ppm) = 0.59-0.84	$\left. \begin{array}{l} \text{(m, 2-H, 8-H, 3-CH}_2\text{,} \\ 1.00-1.27 \\ 1.44-2.48 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{6-CH}_2\text{, 7-CH}_2\text{ in } \underline{34}, \underline{35} \end{array}$	(17)
		:
		:
4.26	(s, breit, 1-H in <u>34</u> ,	(1.1)
4.32	9-H in <u>35</u>)	(0.9)
4.57	(s, leicht aufgespalten	(1.9)
	9-H in <u>34</u> , 1-H in <u>35</u>)	:
5.53	(m, 4-H, 5-H in <u>34</u> , <u>35</u>)	(3.6)
		:
5.83	(dd, dd, 10-H in <u>34</u> ,	(1.8)
	11-H in <u>35</u> , $J_{10,11} = 6$ Hz,	:
	$J_{9,10}$, $J_{1,11} = 1.6$ Hz)	
6.15	(dd, dd, 11-H in <u>34</u> ,	(1.7)
	10-H in <u>35</u> ; $J_{10,11} = 6$ Hz	
	$J_{9,10}$, $J_{1,11} = 1.6$ Hz	

Doppelresonanzversuche von $\underline{\underline{34}}$, $\underline{\underline{35}}$ (250 MHz, CDCl_3)

(Pfeile kennzeichnen den Ort der jeweiligen Einstrahlung)



Bei Bestrahlung mit einem 2. R.F.-Feld von

1) H bei $\delta = 2.23$ ppm

→ Wegfall der Feinkopplungen
bei Multiplett $\delta = 0.59$
- 0.84 ppm

2) $1\text{-H}_{\underline{\underline{34}}}$, $9\text{-H}_{\underline{\underline{35}}}$ bei $\delta = 4.29$ ppm

→ Wegfall einer $J = 1.6$ Hz
Kopplung bei $\delta \approx 6.15$ ppm
für $11\text{-H}_{\underline{\underline{34}}}$ bzw. $10\text{-H}_{\underline{\underline{35}}}$

andere Einstrahlungen brachten keine sichtbare Veränderung des Spektrums.

¹H-NMR (80 MHz, C₆D₆, TMS) (Gemisch 34, 35)

	δ(ppm) = 0.5-2.5	(m, 2-H, 8-H, 3-CH ₂	(16.5)
		6-CH ₂ , 7-CH ₂ in <u>34</u> , <u>35</u>)	:
	4.28	(s, s, 1-H in <u>34</u> , 9-H in <u>35</u>)	(2.0)
(Abb.1)	4.57	(d, breit, 9-H in <u>34</u> , 1-H	(1.8)
		in <u>35</u> , J _{1,2} , J _{8,9} 4.0 Hz	:
	5.51	(m, 4-H, 5-H in <u>34</u> , <u>35</u>	(3.8)
	5.81	(m, 10-H in <u>34</u> , 11-H in <u>35</u>)	(2.0)
	6.15	(m, 11-H in <u>34</u> , 10-H in <u>35</u>)	(1.8)

¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃, TMS) (Fraktion II)

	δ(ppm) = 1.1-2.7	(m, 2-H, 8-H, 3-CH ₂ , 6-CH ₂ ,	(8.8)
		7-CH ₂)	:
	4.54	(s, breit, schwach aufgespalten,	(0.9)
		1-H in <u>34</u> oder 9-H in <u>35</u>)	:
(Abb.2)	4.82	(d, 9-H in <u>34</u> oder 1-H in <u>35</u> ,	(0.9)
		J _{1,2} , J _{8,9} ≈ 4.2 Hz)	:
	5.55	(m, 4-H, 5-H)	(1.7)
	6.18	(dd, 10-H in <u>34</u> oder 11-H in <u>35</u> ,	(0.8)
		J _{10,11} = 6 Hz, J = 1.6 Hz)	:
	6.57	(dd, 11-H in <u>34</u> oder 10-H in <u>35</u> ,	(0.9)
		J _{10,11} = 6 Hz, J = 1.6 Hz)	:

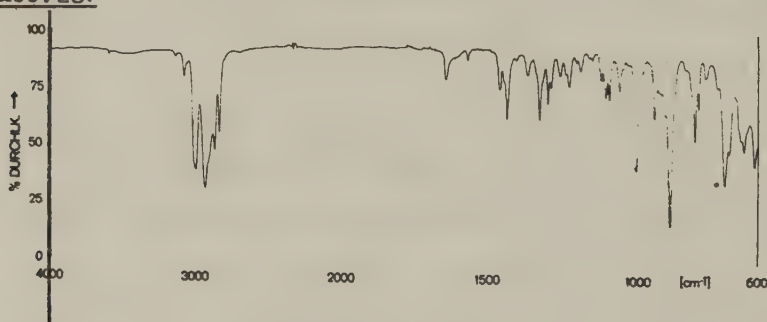
¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃, TMS) (Fraktion I, Daten durch Vergleich mit dem Gemischspektrum ermittelt)

δ (ppm) = 0.6-2.8	(m, 2-H, 8-H, 3-CH ₂ , 6-CH ₂ , 7-CH ₂)	(8.7)
4.51	(s, breit, schwach aufgespalten, 1-H in <u>34</u> oder 9-H in <u>35</u>)	(0.9)
4.80	(d, 9-H in <u>34</u> oder 1-H in <u>35</u> , $J_{1,2}, J_{8,9} = 4.2$ Hz)	(0.8)
5.56	(m, 4-H, 5-H)	(1.8)
6.22	(dd, 10-H in <u>34</u> oder 11-H in <u>35</u> , $J_{10,11} = 6$ Hz, $J = 1.6$ Hz)	(0.9)
6.53	(dd, 11-H in <u>34</u> oder 10-H in <u>35</u> , $J_{10,11} = 6$ Hz, $J = 1.6$ Hz)	1.0

IR (CCl₄) vom Gemisch 34, 35 (Abb.28):

3080, 3010 cm⁻¹ (= C-H), 3000, 2940, 2870, 2840 cm⁻¹
(C-H), 1228, 1105, 1095 cm⁻¹ (C-O)

Abb. 28:



MS (70 eV) vom Gemisch 34, 35:

kein M⁺ Peak, m/e = 94 (49 %, M⁺ - C₄H₄O), 79 (100 %),
78 (18 %, C₆H₆⁺), 66 (17 %), 41 (12 %, C₃H₅⁺), 39 (19 %, C₃H₃⁺)

Analytik: (Gemisch 34, 35)

$C_{11}H_{14}O$ (162) Ber.: C:81.44 H:8.69 O: 9.86

Gef.: C:81.46 H:8.63 O:10.00

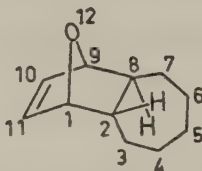
Photolyse von cis-Cyclohepten 38 in Gegenwart von Methylbenzoat;
Abfang von trans-Cyclohepten 39 mit Schwefelsäure in Methanol ²⁹⁾

4 g (0.042 mol) Cyclohepten 38, 4 g (0.03 mol) frisch destilliertes Methylbenzoat und 2.12 g (0.054 mol) konzentrierte Schwefelsäure werden in 400 ml absolutem Methanol gelöst. Diese Mischung wird in einer Quarzapparatur bei $-78^{\circ}C$ mit einer Philips HPK 125 unter einem leichten Argonstrom 6 h lang photolytisiert. Nach der Belichtung läßt man die Mischung auf Raumtemperatur erwärmen und gibt bei dieser Temperatur unter Rühren 19 g Kaliumcarbonat hinzu. Nach Abfiltration des Kaliumcarbonats wird die Photolyselösung mit 200 ml Wasser und 200 ml Diethylether versetzt. Es wird nun soviel Kochsalz eingerührt, bis eine Phasentrennung erkennbar wird. Die Etherphase wird abgetrennt und die verbleibende Lösung nochmal mit 200 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte werden über Natriumsulfat getrocknet und über eine Kolonne bei Normaldruck eingeeengt. Nach weiterem Einengen im Wasserstrahlvakuum verbleibt ein leicht gelblicher Rückstand, der 1H -NMR-spektroskopisch als Methoxycycloheptan identifiziert werden kann.

Ausbeute: 50 mg (1 %)

Spektroskopische Daten siehe Literatur ²⁹⁾.

Darstellung des Furanadduktes von trans-Cyclohepten 39



(12-Oxa-r-1-H, c-2-H, t-8-H-tricyclo(7.2.1.0^{2,8})dodec-10-en 36

4 g (0.042 mol) cis-Cyclohepten 38 und 4 g (0.03 mol) frisch destilliertes Methylbenzoat werden in 400 ml absolutem Methanol gelöst. Diese Mischung wird in einer Quarzapparatur bei -78°C mit einer Philips HPK 125 Quecksilberhochdrucklampe unter einem leichten Argonstrom 4 h belichtet. Bei dieser Temperatur (-78°C) gibt man nach der Photolyse 14.3 g (0.21 mol) auf -20°C vorgekühltes Furan hinzu und rührt anschließend die Lösung auf Raumtemperatur (Dauer ca. 1 h). Das Reaktionsgemisch wird dann über eine Kolonne mit Dephlegmator eingeeengt. Nach weiterem Einengen im Wasserstrahlvakuum wird der Rückstand schließlich durch eine Kurzwegdestillation bei 10^{-3} Torr und $30 - 40^{\circ}\text{C}$ (Badtemp.) gereinigt. Man erhält eine klare Lösung, die gaschromatographisch aufgetrennt wird.
Ausbeute: 0.14 g (2 % d. Th.)

Präparative GC-Trennung

Säule 6, 130°C , 75 ml/min, $100\ \mu\text{l}$

Einspritzung, $t_{\text{R}} = 13 - 15\ \text{min}$

GC-Analyse: Säule 1, 140°C

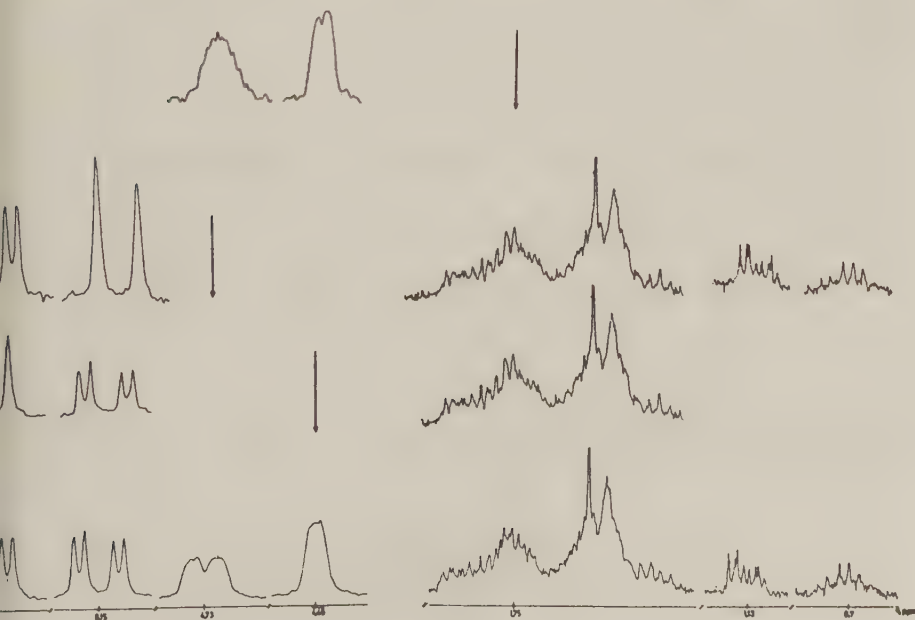
36: $t_{\text{R}} = 18\ \text{min}$, Reinheit: $> 98\ \%$ (nach Trennung)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3)

δ (ppm) = 0.7	}	(m, 3- CH_2 , 4- CH_2 , 5- CH_2 ,	(1.0)
1.13		7- CH_2 , 2-H, 8-H)	(1.1)
1.3-1.96			(9.9)
4.48		(s, breit, 9-H)	(1.1)
(Abb. 3) 4.73		(d, 1-H, $J_{1,2} = 3.5$ Hz)	(0.9)
6.15		(dd, 11-H, $J_{10,11} = 5.9$ Hz,	(1.0)
		$J_{1,11} = 1.6$ Hz)	:
6.46		(dd, 10-H, $J_{10,11} = 5.9$ Hz,	(1.0)
		$J_{9,10} = 1.6$ Hz)	

Doppelresonanzversuche von 36 (250 MHz, CDCl_3)

(Pfeile kennzeichnen den Ort der jeweiligen Einstrahlung)

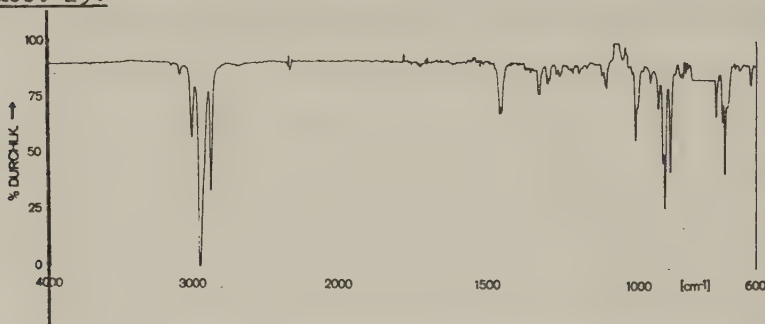


Bei Bestrahlung mit einem 2. R.F.-Feld von

- 1.) 1-H bei $\delta = 4.73$ ppm $\longrightarrow$ Dublett bei $\delta = 6.15$ ppm
für 11-H mit $J_{10,11} = 6$ Hz
- 2.) 9-H bei $\delta = 4.48$ ppm Dublett bei $\delta = 6.46$ ppm
für 10-H mit $J_{10,11} = 6$ Hz
- 3.) 2-H, 8-H etc. bei $\delta = 1.75$ $\longrightarrow$ breites Signal bei $\delta = 4.73$ ppm
ppm für 1-H, Wegfall von $J_{1,2} \approx 3.5$ Hz

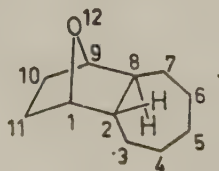
IR (CCl₄) (Abb. 29): 3080 cm⁻¹ (= C-H), 2998, 2940,
2862 cm⁻¹ (-C-H), 1105, 1003 cm⁻¹ (C-O)

Abb. 29:



MS (70 eV): m/e = 165 (0.2 %, M⁺), 96 (38 %, M⁺ - C₄H₄O),
81 (62 %), 68 (100 %, C₄H₄O⁺), 54 (26 %), 41 (16 %)

Hydrierung der Furanaddukte 34 und 35



12-Oxa-r-1-H, c-2-H, t-8-H-tricyclo(7.2.1.0^{2,8})dodecan 37

20 mg (0.123 mmol) einer ungefähren 1 : 1 Mischung der Furan-addukte 34, 35 werden in 1 ml Pentan gelöst und bis zur Sättigung hydriert. Als Hydrierkatalysator dient eine Spatelspitze Palladium-Aktivkohle (10 % Palladium). Nach Filtration vom Hydrierkatalysator wird das Pentan im Wasserstrahlvakuum entfernt. Der verbleibende Rückstand wird bei Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum bei 10^{-3} Torr als klare Flüssigkeit destilliert. Ausbeute: 20 mg (96 % d. Th.)

GC-Analyse: Säule 2, 140°C

37: $t_R = 16.4$ min, Reinheit: > 98 %

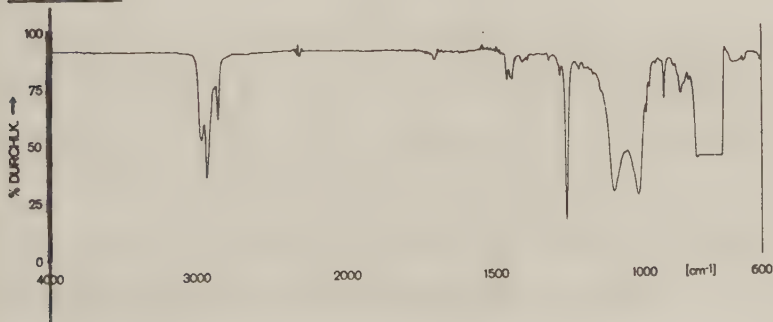
$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , TMS)

$\delta(\text{ppm}) = 0.84-1.94$ (m, 2-H, 3- CH_2 , 4- CH_2 , 5- CH_2
6- CH_2 , 7- CH_2 , 8-H, 10- CH_2 , (16.0)
11- CH_2) :

(Abb. 3) 4.11 (d, breit, 9-H, $J_{9,10} = 5.6$ Hz) (1.0)
4.31 (tr, breit, 1-H, $J_{1,2,11} = 4.8$ Hz) (1.0)

IR (CCl_4) (Abb. 30): 2970, 2938, 2880 cm^{-1} (-C-H); 1263, 1100, 1015 cm^{-1} (C-O)

Abb. 30:



MS (70 eV): $m/e = 166$ (25.3 %, M^+), 148 (9.1 % $M^+ - H_2O$),
137 (44.6 %), 122 (58,6 %), 81 (76 %), 67 (93.2 %),
55 (59.3 %), 41 (100 %)

Analyse:

$C_{11}H_{18}O_1$: Ber. 166.1358, Gef. 166.1361 (MS)

Hydrierung von Furanaddukt $\underline{\underline{36}}$

Die 1H -NMR-Lösung von $\underline{\underline{36}}$ in Deuteriochloroform wird bis zur Sättigung hydriert. Als Hydrierkatalysator dient eine Spatelspitze Palladium-Aktivkohle (10 % Palladium). Nach Filtration vom Katalysator wird die Lösung 1H -NMR spektroskopisch und gaschromatographisch analysiert. Als einziges Produkt wird $\underline{\underline{37}}$ identifiziert.

GC-Analyse: Säule 1, $140^\circ C$

$\underline{\underline{37}}$: $t_R = 16.4$ min, Reinheit: >98 %

Als Vergleich dient eine Lösung des Produktes der Hydrierung von $\underline{\underline{34}}$ und $\underline{\underline{35}}$.

Photolyse von 1,4-Cycloheptadien $\underline{\underline{10}}$ in Gegenwart von Methylbenzoat, Abfang des cis,trans-Cyclohepta-1,4-dien $\underline{\underline{40}}$ mit Furan

2 g (0.021 mol) cis,cis-Cyclohepta-1,4-dien $\underline{\underline{10}}$ und 3 g (0.023 mol) frisch destilliertes Methylbenzoat werden in 350 ml absolutem Methanol gelöst. Diese Mischung wird in einer Quarzapparatur bei $-78^\circ C$ mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (HPK 125,

Philips) unter einem leichten Argonstrom 6 h belichtet. Bei dieser Temperatur (-78°C) gibt man nach der Photolyse 35 g (0.51 mol) auf -20°C vorgekühltes Furan hinzu und rührt anschließend die Lösung auf Raumtemperatur (Dauer ca. 1 h). Das Reaktionsgemisch wird dann über eine Füllkörperkolonne mit Dephlegmator eingengt. Nach weiterem Einengen im Wasserstrahlvakuum wird der Rückstand schließlich durch eine Kurzwegdestillation im Ölpumpenvakuum (10^{-3} Torr) gereinigt. Es konnten gaschromatographisch zu $\sim 1\%$ die Furanaddukte 34 und 35 nachgewiesen werden.

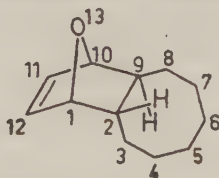
GC-Analyse der verbleibenden Lösung (Methylbenzoat/Methanol)

Säule 1, 140°C

34, 35: $t_R = 22.7$ min (49 %), $t_R = 23.3$ min (51 %)

Als Vergleich dient eine Lösung von 34 und 35 in Methylbenzoat/Methanol.

Diels-Alder Addition von Furan an trans-Cycloocten 42



13-Oxa-r-1-H, c-2-H, t-9-H-tricyclo(8.2.1.0^{2,9})tridec-11-en 43

200 mg (1.82 mmol) trans-Cycloocten 42 ³¹⁾ in 2 ml frisch destilliertem Furan werden in einer entsäuerten Glasampulle (siehe Seite 142) unter Ölpumpenvakuum abgeschmolzen. Die Ampulle wird 4 h im Autoklaven bei 110°C thermolysiert. Nach

Öffnen der Ampulle werden überschüssiges Ausgangsprodukt und Furan im Vakuum entfernt. Es verbleibt eine leicht gelbe Flüssigkeit, die bei 50°C (Badtemp.) und 10^{-3} Torr als leicht viskose farblose Flüssigkeit destilliert.

Ausbeute: 160 mg (49 % d. Th.)

GC-Analyse: Säule 2, 140°C

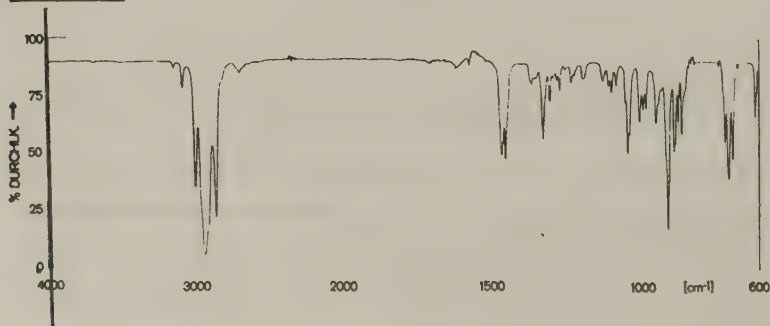
43: $t_R = 28$ min, Reinheit: > 98 %

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3)

$\delta(\text{ppm}) = 0.64$	{ (m, dm, 3- CH_2 , 4- CH_2 , 5- CH_2	(0.9)
1.20-2.00		:
	{ 6 - CH_2 , 7 - CH_2 , 8- CH_2 , 2-H,	
		9-H) (13.5)
4.42	(s, breit, 10-H)	(0.8)
(Abb. 5) 4.72	(d, 1-H, $J_{1,2} = 4.5$ Hz)	(0.9)
6.16	(dd, 12-H, $J_{11,12} = 6.1$ Hz	:
	$J_{1,12} = 1.5$ Hz)	(0.8)
6.41	(dd, 11-H, $J_{11,12} = 6.1$ Hz,	:
	$J_{10,11} = 1.5$ Hz)	(1.0)

IR (CCl_4) (Abb. 31): 3080 cm^{-1} (=C-H); 2995, 2930, 2855 cm^{-1} (C-H); 1045 cm^{-1} (C-O)

Abb. 31:

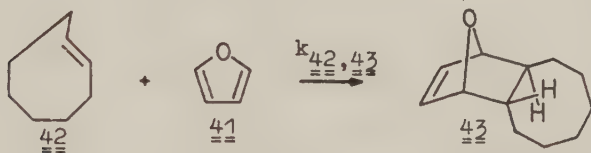


MS (70 eV): $m/e = 178$ (0.76 %, M^+), 110 (73.3 %, $M^+ - C_4H_4O$)
 95 (20.5 %, $C_6H_7O^+$), 82 (100 %, $C_6H_{10}^-$),
 81 (51 %, $C_5H_5O^+$), 69 (10 %, $C_4H_5O^+$),
 68 (89 %, $C_4H_4O^+$), 41 (46 %, $C_3H_5^+$)

Analyse:

$C_{12}H_{18}O_1$: Ber. 178.1353; Gef. 178.1365 (MS)

Kinetik der Furancycloaddition an trans-Cycloocten $\underline{42}$ ³¹⁾



Thermolyse von trans-Cycloocten $\underline{42}$ in reinem Furan

Es wird eine 1 % Lösung an trans-Cycloocten $\underline{42}$ ³¹⁾ in Furan, mit n-Undecan und Naphthalin als interne Standards, hergestellt. Jeweils 20 μ l dieser Stammlösung werden in Schmelzpunktröhrchen gegeben, abgeschmolzen und nach der in Kapitel 4. (Seite 143) beschriebenen Methode thermolysiert. Der Temperaturbereich beträgt 70.7 - 110.1°C. Nach verschiedenen Zeitintervallen wird eine Thermolyseprobe entnommen und gaschromatographisch analysiert.

GC-Analyse: Säule 2, 70° bzw. 140°C

70°C: 42: t_R = 7.3 min

n-Undecan: t_R = 9.8 min

140°C: 43: t_R = 28.1 min

Naphthalin: t_R = 12.9 min

Tabelle 5a: Thermolyseergebnisse von trans-Cycloocten 42
in reinem Furan (GCE = GC-Flächeneinheiten)

T (°C)	t (s)	trans-Cycloocten (GCE)	Furanaddukt (GCE)
70.7 ± 0.2	00	150250	a)
	600	148232	
	3600	137736	
	9100	119578	
	18000	96550	
	29000	70459	
80.2 ± 0.1	00	160661	a)
	600	158620	
	3600	123946	
	7000	103100	
	12000	80351	
	18000	57296	
90.2 ± 0.2	00	148953	-
	600	140254	
	2500	114353	
	5000	85955	
	8000	62079	
	12000	40377	

T (°C)	t (s)	trans-Cycloocten (GCE)	Furanaddukt (GCE)
100.8 ± 0.2	00	148619	-
	600	131244	19730
	1500	106492	45729
	3000	76596	80126
	5000	48444	106504
	7500	30562	119347
110.1 ± 0.2	00	152330	-
	600	119695	32462
	1200	93788	60756
	1800	72758	82213
	2700	48180	106901
	4000	28504	131360

a) Da quantitative Reaktion von trans-Cycloocten $\underline{42}$ mit Furan $\underline{41}$, wurden die Furanaddukte nur bei 90.2°, 100.8° und 110.1°C gaschromatographisch bestimmt.

Kinetischer Ansatz:

$$\begin{aligned}\frac{d(\underline{42})}{dt} &= k_{\underline{42}, \underline{43}} (\underline{41})(\underline{42}) \\ &= k' (\underline{42})\end{aligned}$$

$$\text{mit } k' = k_{\underline{42}, \underline{43}} (\underline{41})''$$

Aus der zeitabhängigen Konzentrationsabnahme von trans-Cycloocten $\underline{42}$ ergeben sich die in Tabelle 5b aufgeführten spezifischen Geschwindigkeitskonstanten, die mit dem kinetischen Ansatz einer irreversiblen Reaktion erster Ordnung berechnet werden. Für die Auswertung wird $\ln \text{GCE}_0 / \text{GCE}$ gegen die Zeit t

aufgetragen und hieraus durch lineare Regression nach der "least-square-Methode" die Geschwindigkeitskonstanten k' bestimmt. Aus k' werden dann durch Division mit der Furankonzentration die spezifischen Geschwindigkeitskonstanten $k_{42,43}$ errechnet. Die angegebenen Fehler sind die Standardabweichungen.

Tabelle 5b: Kinetische Daten der Thermolyse von trans-Cyclo-octen 42 in reinem Furan

T (°C)	$k' (s^{-1} \cdot 10^{-5})$ a)	GCE ₀	r^2
70.7 ± 0.2	2.589 ± 0.04	151074	0.9988
80.2 ± 0.1	5.726 ± 0.02	158518	0.995
90.2 ± 0.2	10.93 ± 0.05	149359	0.99991
100.8 ± 0.2	21.38 ± 0.44	147136	0.998
110.1 ± 0.2	42.27 ± 0.44	153892	0.9996

a) mit (41) 13.79 mol/l

T (°C)	$k_{42,43} (l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1} \cdot 10^{-6})$	$1/T \cdot K \cdot 10^3$
70.7	1.877	2.908
80.2	4.152	2.830
90.2	7.926	2.752
100.8	15.50	2.674
110.1	30.65	2.609

Aus der Arrhenius-Auftragung ($\ln k$ gegen $10^3/T$) erhält man:

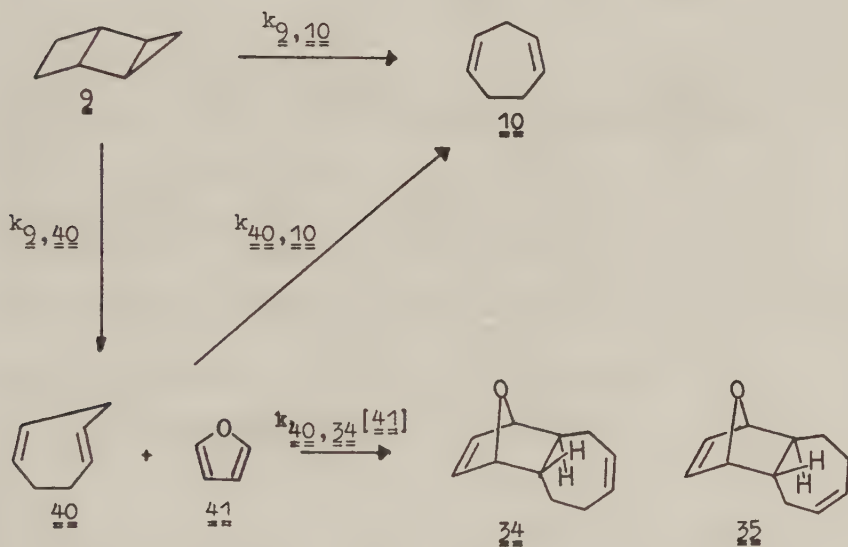
$$E_a = 18.2 \pm 1.4 \text{ kcal/mol }^{24)}$$

$$A = (0.69 \pm 1.4) \cdot 10^6 \text{ l/mol} \cdot s^{24)}$$

Kinetik von Tricyclo(3.2.0.0^{2,4})heptan 9

Kinetischer Ansatz:

Schema 3



$$\frac{d [\underline{10}]}{dt} = k_{\underline{9}, \underline{10}} [\underline{9}] + k_{\underline{40}, \underline{10}} [\underline{40}]$$

$$\frac{d [\underline{34}, \underline{35}]}{dt} = k_{\underline{40}, \underline{34}} [\underline{41}] [\underline{40}]$$

$$\frac{d [\underline{10}]}{d [\underline{34}, \underline{35}]} = \frac{k_{\underline{9}, \underline{10}} [\underline{9}] + k_{\underline{40}, \underline{10}} [\underline{40}]}{k_{\underline{40}, \underline{34}} [\underline{41}] [\underline{40}]}$$

$$\frac{d[\underline{10}]}{d[\underline{34}, \underline{35}]} = \frac{k_{\underline{2}, \underline{10}}[\underline{2}]}{k_{\underline{40}, \underline{34}}[\underline{41}][\underline{40}] + \frac{k_{\underline{40}, \underline{10}}}{k_{\underline{40}, \underline{34}}} \cdot \frac{1}{[\underline{41}]}}$$

$$\frac{d[\underline{40}]}{dt} = k_{\underline{2}, \underline{40}}[\underline{2}] - k_{\underline{40}, \underline{10}}[\underline{40}] - k_{\underline{40}, \underline{34}}[\underline{41}][\underline{40}] = 0$$

$$\frac{[\underline{2}]}{[\underline{40}]} = \frac{k_{\underline{40}, \underline{10}} + k_{\underline{40}, \underline{34}} \frac{[\underline{41}]}{[\underline{40}]}}{k_{\underline{2}, \underline{40}}} \quad \text{steady state}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\underline{10}]}{d[\underline{34}, \underline{35}]} &= \frac{k_{\underline{2}, \underline{10}}}{k_{\underline{40}, \underline{34}}[\underline{41}]} \cdot \frac{k_{\underline{40}, \underline{10}} + k_{\underline{40}, \underline{34}} \frac{[\underline{41}]}{[\underline{40}]}}{k_{\underline{2}, \underline{40}}} + \frac{k_{\underline{40}, \underline{10}}}{k_{\underline{40}, \underline{34}}} \cdot \frac{1}{[\underline{41}]} \\ &= \frac{k_{\underline{2}, \underline{10}} \cdot k_{\underline{40}, \underline{10}}}{k_{\underline{2}, \underline{40}} \cdot k_{\underline{40}, \underline{34}}[\underline{41}]} + \frac{k_{\underline{2}, \underline{10}}}{k_{\underline{2}, \underline{40}}} + \frac{k_{\underline{40}, \underline{10}}}{k_{\underline{40}, \underline{34}}} \cdot \frac{1}{[\underline{41}]} \\ &= \frac{k_{\underline{2}, \underline{10}} \cdot k_{\underline{40}, \underline{10}} + k_{\underline{2}, \underline{40}} \cdot k_{\underline{40}, \underline{10}}}{k_{\underline{2}, \underline{40}} \cdot k_{\underline{40}, \underline{34}}[\underline{41}]} + \frac{k_{\underline{2}, \underline{10}}}{k_{\underline{2}, \underline{40}}} \\ &= \frac{k_{\underline{2}, \underline{10}} + k_{\underline{2}, \underline{40}}}{k_{\underline{2}, \underline{40}}} \cdot \frac{k_{\underline{40}, \underline{10}}}{k_{\underline{40}, \underline{34}}} \cdot \frac{1}{[\underline{41}]} + \frac{k_{\underline{2}, \underline{10}}}{k_{\underline{2}, \underline{40}}} \end{aligned}$$

a) bei 134.9°C und verschiedenen Furankonzentrationen

Es wird eine 1 % Lösung an Tricyclo(3.2.0.0^{2,4})heptan 9 in o-Xylol mit n-Decan als interner Standard hergestellt. Je 200 µl dieser Stammlösung werden mit 6, 10 und 40 µl Furan, 100 µl Stammlösung dagegen mit 100 µl Furan versetzt. Von diesen neu entstandenen Lösungen werden jeweils 20 µl in ein Schmelzpunktröhrchen injiziert und nach der in Kapitel 4. (Seite 143) beschriebenen Methode bei 134.9°C thermoly-

siert. Nach verschiedenen Zeitintervallen wird eine Thermolyseprobe entnommen und gaschromatographisch analysiert. Es sei darauf hingewiesen, daß Änderungen des Totvolumens über der Thermolyseelösung in den Schmelzpunktröhrchen keinen nennenswerten Einfluß auf die Kinetik nehmen.

GC-Analyse: Säule 2, 80°C

2 : $t_R = 4.7$ min; 10: $t_R = 5.4$ min

41: $t_R = 4.2$ min; n-Decan: $t_R = 5.9$ min

Die folgenden Tabellen 2a-d geben die Thermolyseergebnisse von 2 in o-Xylol bei den vier verschiedenen Furankonzentrationen wieder. Über die Geschwindigkeitskonstanten der Abnahme von 2 (k) und der Zunahme von 10 wird mit Hilfe der Umsatzfunktionen ⁴⁵⁾ das Verhältnis $k_{2,10}/k_{40,34}^{[41]}$ bestimmt und die Direktbildung von 10 prozentmäßig abgeschätzt.

Tabelle 2a: Thermolyseergebnisse von 2 bei 134.9°C;

200 μ l Stammlösung plus 6 μ l Furan

(GCE = korrigierte GC-Einheiten)

t (sec)	<u>2</u> (GCE)	<u>10</u> (GCE)	<u>41</u> (GCE)
00	127289	-	237834
600	119470	4630	226289
3600	79833	13971	206289
7200	57569	21131	209529
15000	24106	28918	196686

$$r^2 = 0.99914$$

$$A_o = 127683$$

$$K = 1.1505 \cdot 10^{-4} s^{-1}$$

$$r^2 = 0.99954$$

$$k_{\underline{9}, \underline{10}} = 2.9644 \cdot 10^{-5} s^{-1}$$

$$k_{\underline{40}, \underline{34}} [\underline{41}] = 8.541 \cdot 10^{-5} s^{-1}$$

25.77 % cis-direkt

74.23 % Addukt

$$\frac{k_{\underline{9}, \underline{10}}}{k_{\underline{40}, \underline{34}} [\underline{41}]} = 0.3471$$

Tabelle 2b: Thermolyseergebnisse von $\underline{x}$ bei 134.9°C;

200 μ l Stammlösung plus 10 μ l Furan

(GCE = korrigierte GC-Einheiten)

t (s)	$\underline{9}$ (GCE)	$\underline{10}$ (GCE)	$\underline{41}$ (GCE)
00	127054	-	400244
600	117254	4023	372799
3600	81560	11240	356618
7200	55999	16978	372161
15000	23310	22662	314518

$$r^2 = 0.9996$$

$$A_o = 126021$$

$$K = 1.168 \cdot 10^{-4} s^{-1}$$

$$k_{\underline{9}, \underline{10}} = 2.3203 \cdot 10^{-5} s^{-1}$$

$$k_{\underline{40}, \underline{34}} [\underline{41}] = 9.3597 \cdot 10^{-5} s^{-1}$$

19.87 % cis-direkt

80.13 % Addukt

$$\frac{k_{\underline{9}, \underline{10}}}{k_{\underline{40}, \underline{34}} [\underline{41}]} = 0.2479$$

Tabelle 2c: Thermolyseergebnisse von 9 bei 134.9°C;
200 μ l Stammlösung plus 40 μ l Furan
(GCE = korrigierte GC-Einheiten)

t (s)	<u>9</u> (GCE)	<u>10</u> (GCE)	<u>41</u> (GCE)
00	132310	-	1590921
600	124938	4009	1587817
3600	90165	9241	1588574
7200	58418	13795	1520180
15000	24025	18876	1526569

$$r^2 = 0.99977$$

$$r^2 = 0.99991$$

$$A_0 = 133756$$

$$k_{9,10} = 1.6906 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$K = 1.1435 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{40,34[41]} = 9.7444 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

14.78 % cis-direkt

$$k_{9,10}$$

85.22 % Addukt

$$\frac{k_{9,10}}{k_{40,34[41]}} = 0.1735$$

Tabelle 2d: Thermolyseergebnisse von 9 bei 134.9°C;
100 μ l Stammlösung plus 100 μ l Furan

t (s)	<u>9</u> (GCE)	<u>10</u> (GCE)	<u>41</u> (GCE)
00	131132	-	2756652
600	125894	3785	2881082
3600	82577	7961	4024028
7200	55966	11514	3375741
15000	25047	15841	3277990

$$r^2 = 0.99927$$

$$r^2 = 0.99648$$

$$A_0 = 131664$$

$$k_{2,10} = 1.4320 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$K = 1.1611 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{40,34}[\underline{41}] = 1.0179 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

12.33 % cis-direkt

$$k_{2,10}$$

87.67 % Addukt

$$\frac{k_{40,34}[\underline{41}]}{k_{40,34}[\underline{41}]} = 0.14068$$

Tabelle 2: Zusammenfassende Aufstellung der Thermolyseergebnisse von 2 bei verschiedenen Furankonz. $\underline{41}$

$\frac{k_{2,10}}{k_{40,34}[\underline{41}]}$	$\mu\text{l } \underline{41}$ /Lösung	$1/C_0(\underline{41})$ bei RT	$1/C_0(\underline{41}^*)$ • 0.9	$1/C_0(\underline{41}^{**})$ korr.
0.347	6/206	2.492	2.77	3.035
0.248	10/210	1.525	1.694	1.80
0.174	40/240	0.435	0.483	0.492
0.141	100/200	0.145	0.161	0.162

Erläuterungen zur Tabelle 2:

* : Da bei der Temperatur von 134.9°C ein Teil der 20 μl injizierten Lösung sich im Gasraum des Schmelzpunktröhrchens befinden, wird eine Korrekturrechnung angestellt. Diese Wärmeausdehnung wird mit dem Korrekturfaktor 0.9 berücksichtigt.

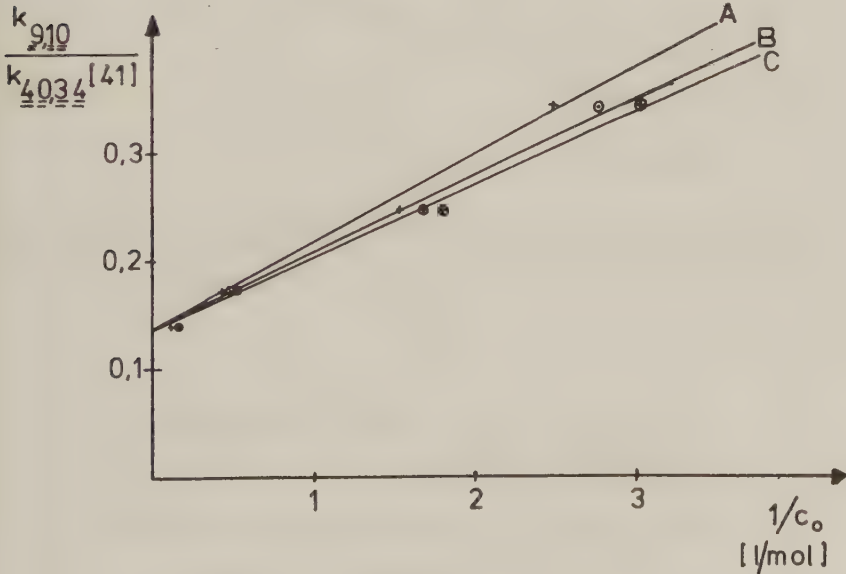
** : Da wir uns bei den beiden geringen Furankonzentrationen (6 und 10 μl) im Grenzbereich von "quasi 1. Ordnung" befinden, wird eine korrigierte mittlere Furankonzentration nach

$$C_{\text{Furan}}^{\text{korr.}} = C_{\text{Furan}}^* \cdot X \cdot C_2 \text{ ermittelt.}$$

Hierbei ist C_{Furan}^* , die mit dem Faktor 0.9 für die Wärme-

ausdehnung korrigierte Furankonzentration. Da bei der Abfangreaktion der trans-Cycloheptadien-Zwischenstufe mit Furan zwei Addukte entstehen, ist die abgeschätzte prozentmäßige Bildung der (Addukte) trans-Zwischenstufe um den Faktor 2 zu groß, d.h. daß die Prozentzahlen der Addukte halbiert werden müssen. Diese Korrektur gibt der jeweilige Wert X wieder. (80 % Addukt $\rightarrow$ 40 % $\rightarrow$ X = 0.4). C_2 ist mit $9.34 \cdot 10^{-2}$ mol/l der Wert für die Tricyclo(3.2.0.0^{2,4})heptan $\underline{2}$ -Konzentration in der Stammlösung.

Abb. 4b: Auftragung von $k_{\underline{2},\underline{10}}/k_{\underline{40},\underline{34}} \cdot \underline{41}$
gegen $1/C_{\text{Furan}}$



- A: unkorrigierte Meßwerte für Furan
- B: Wärmeausdehnung berücksichtigt
- C: Abweichung von "quasi 1. Ordnung" plus Wärmeausdehnung berücksichtigt.

b) Thermolyse von 9 in reinem Furan bei verschiedenen

Temperaturen

Es wird eine 1 % Lösung an Tricyclo(3.2.0.0^{2,4})heptan 9 in Furan, mit n-Decan und Naphthalin als interne Standards, hergestellt. Jeweils 20 μ l dieser Stammlösung werden in Schmelzpunktröhrchen gegeben und nach der in Kapitel 4. (Seite 143) beschriebenen Methode thermolysiert. Der Temperaturbereich beträgt 116.1 - 151.8°C. Nach verschiedenen Zeitintervallen wird eine Thermolyseprobe entnommen und gaschromatographisch analysiert.

GC-Analyse: Säule 2, 50° bzw. 140°C

50°C: 9: $t_R = 5.7$ min; 10: $t_R = 7.8$ min

n-Decan: $t_R = 10.2$ min

140°C: 34, 35 : $t_R = 21.8$ und 22.3 min

Naphthalin: $t_R = 13.3$ min

Zur gaschromatographischen Ermittlung der Konzentration wurden die GC-Faktoren f_i nach folgender Formel bestimmt:

$$f_i = \frac{G_i}{F_i} \cdot \frac{F_{St.}}{G_{St.}}$$

G_i = Einwaage an Substanz i in einer unabhängig dargestellten Maßlösung

F_i = gemessene GC-Fläche der Substanz i unter den gewählten GC-Bedingungen

G_{St} = Einwaage an Standard St in einer unabhängig dargestellten Maßlösung

F_{St} = gemessene GC-Fläche des Standards unter den gewählten GC-Bedingungen

GC-Faktoren der einzelnen Substanzen:

a) bezogen auf n-Decan als Standard

$$f_{\underline{9}} = 0.9314; \quad f_{\underline{10}} = 0.9817; \quad f_{\underline{41}} = 1.539$$

b) bezogen auf Naphthalin als Standard

$$f_{\underline{34}, \underline{35}} = 1.4169$$

Tabelle 3a: Thermolyseergebnisse von 9 in reinem Furan

T (°C)	t (s)	$C_{\underline{9}} \cdot 10^{-2}$ (mol/l)	$C_{\underline{10}} \cdot 10^{-2}$ (mol/l)	$C_{\underline{34}, \underline{35}} \cdot 10^{-2}$ (mol/l)
116.1 ± 0.4	00	9.397	-	-
	600	9.386	0.007	0.046
	10000	8.024	0.164	1.022
	32000	5.713	0.440	2.709
	47000	4.471	0.582	3.337
125.7 ± 0.3	00	9.212	-	-
	600	0.262	0.023	0.155
	6000	7.182	0.264	1.669
	15000	4.793	0.553	3.338
	25000	3.120	0.785	4.314
	36000	1.940	0.937	4.476
135.3 ± 0.3	00	8.982	-	-
	600	8.465	0.071	0.427
	3600	6.299	0.415	2.411
	6000	4.587	0.610	3.465
	12000	2.312	0.939	5.071
	18000	1.178	1.098	5.084

T (°C)	t (s)	$c_2 \cdot 10^{-2}$ (mol/l)	$c_{10} \cdot 10^{-2}$ (mol/l)	$c_{\underline{34}, \underline{35}} \cdot 10^{-2}$ (mol/l)
145.0 ± 0.2	00	9.469	-	-
	600	8.031	0.208	1.104
	1800	5.760	0.536	2.810
	3600	3.406	0.870	4.389
	6000	1.668	1.106	5.311
	10000	0.536	1.267	5.417
151.8 ± 0.3	00	9.176	-	-
	600	6.752	0.355	1.830
	1000	5.447	0.570	2.934
	1500	4.259	0.764	3.824
	2200	2.959	1.002	4.791
	3600	1.312	1.242	5.728

Aus der zeitabhängigen Konzentrationsabnahme von 9 ergeben sich die in Tabelle 3b aufgeführten spezifischen Geschwindigkeitskonstanten, die unter Voraussetzung, daß die cis, trans-Cyclohepta-1,4-dien-Zwischenstufe 40 vom Furan total abgefangen wird, mit dem kinetischen Ansatz einer irreversiblen Reaktion erster Ordnung berechnet werden. Für die Auswertung wird $\ln c_0/c$ gegen die Zeit t aufgetragen und hieraus durch lineare Regression nach der "least-square-Methode" die Geschwindigkeitskonstanten bestimmt. Die angegebenen Fehler sind die Standardabweichungen.

Tabelle 3b: Kinetische Daten der Thermolyse von 9 in Furan

T (°C)	$\bar{k}$ (s ⁻¹) · 10 ⁻⁴	c ₀ · 10 ⁻² (mol/l)	r ²
116.1 ± 0.4	0.1571 ± 0.007	9.418	0.99992
125.7 ± 0.3	0.4376 ± 0.04	9.332	0.997
135.3 ± 0.3	1.138 ± 0.014	9.133	0.9994
145.0 ± 0.2	2.885 ± 0.014	9.5546	0.99991
151.8 ± 0.3	5.382 ± 0.09	9.3579	0.9989

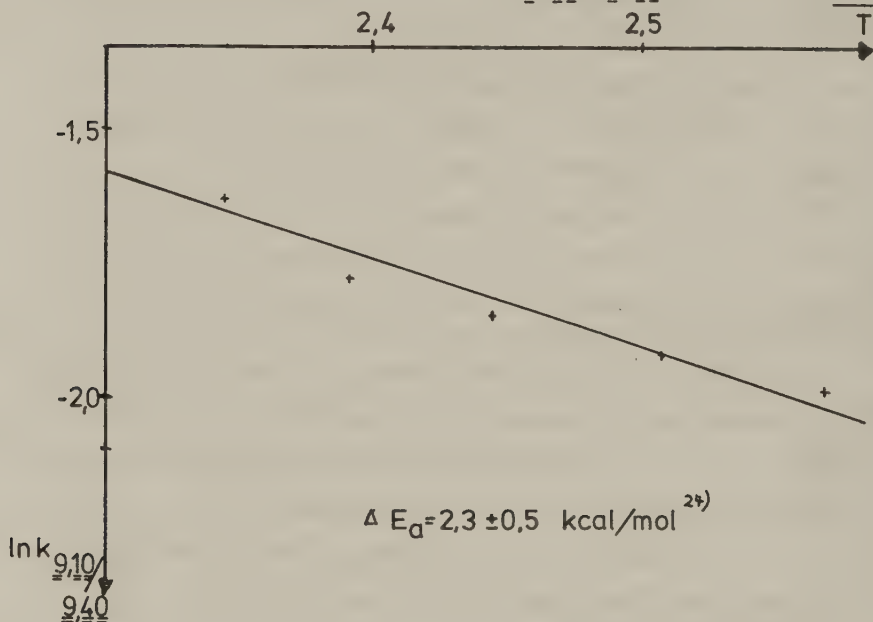
Über die Geschwindigkeitskonstanten der Abnahme von 9 und der Zunahme von 10 wird mit Hilfe der Umsatzfunktionen ⁴⁵⁾ der Anteil an cis,cis-Cycloheptadien-1,4-Direktbildung prozentmäßig abgeschätzt und das Verhältnis $k_{9,10}/k_{9,40}$ bestimmt, aus dessen Temperaturabhängigkeit (s. Tabelle 3) für die konkurrierenden Wege eine Differenz der Aktivierungsenergien resultiert.

Tabelle 3: Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der Geschwindigkeitskonstanten konkurrierender Reaktionen

T (°C)	1/T · K · 10 ³	Direktbildung von <u>10</u> (%)	$k_{9,10}/k_{9,40}$ ^{a)}	ln $k_{9,10}/k_{9,40}$
116.1	2.5690	12.13	0.1380	- 1.980
125.7	2.5072	12.74	0.1460	- 1.924
135.3	2.4482	13.64	0.1579	- 1.846
145.0	2.3915	14.46	0.1690	- 1.778
151.8	2.3532	16.39	0.1960	- 1.629

a) Startkonzentration 9 = $\bar{c}_0$ = 9.36 · 10⁻² mol/l

Abb. 44: Arrhenius-Auftragung $\ln k_{9,10}/k_{9,40}$ gegen $10^3/T$



c) Thermolyse von 9 in o-Xylol in Gegenwart von Furan bei verschiedenen Temperaturen

Es wird eine Lösung von $10 \mu\text{l}$ Tricyclo(3.2.0.0^{2,4})heptan 9 und $8 \mu\text{l}$ Furan in o-Xylol, mit n-Decan und Naphthalin als interne Standards, hergestellt. Jeweils $20 \mu\text{l}$ dieser Stammlösung werden in Schmelzpunktröhrchen injiziert und nach der in Kapitel 4. (Seite 143) beschriebenen Methode thermolytisiert. Der Temperaturbereich beträgt $116.1 - 151.8^\circ\text{C}$. Nach verschiedenen Zeitintervallen wird eine Thermolyseprobe entnommen und gaschromatographisch analysiert.

GC-Analyse: Säule 2, 80° bzw. 140°C

80°C: 9: $t_R = 4.7$ min; 10: $t_R = 5.4$ min

41: $t_R = 4.2$ min; n-Decan: $t_R = 5.9$ min

140°C: 34,35: $t_R = 21.8$ und 22.3 min

Naphthalin: $t_R = 13.3$ min

Tabelle 4a: Thermolyseergebnisse von 9 in o-Xylol in Gegenwart von Furan (GC-Faktoren f_1 wie unter b)

T (°C)	t (s)	$C_9 \cdot 10^{-2}$ (mol/l)	$C_{10} \cdot 10^{-2}$ (mol/l)	$C_{41} \cdot 10^{-2}$ (mol/l)	$C_{34,35} \cdot 10^{-2}$ (mol/l)
116.1 ± 0.4	00	9.012	-	10.02	-
	600	9.040	0.0446	10.10	0.008
	10000	7.644	0.726	9.186	0.534
	32000	5.407	1.411	8.138	1.576
	47000	4.265	1.571	7.6716	2.238
	83100	2.345	2.378	6.487	2.887
125.7 ± 0.3	00	9.037	-	9.944	-
	600	8.777	0.100	9.721	0.073
	6000	6.920	1.123	9.055	0.800
	15000	4.588	2.122	7.922	1.694
	25000	2.907	2.604	7.209	2.369
	36000	1.764	2.986	6.867	2.826
135.3 ± 0.3	00	9.121	-	10.082	-
	600	8.410	0.304	9.668	0.190
	3600	5.843	1.710	8.633	0.737
	6000	4.330	2.465	8.048	1.270

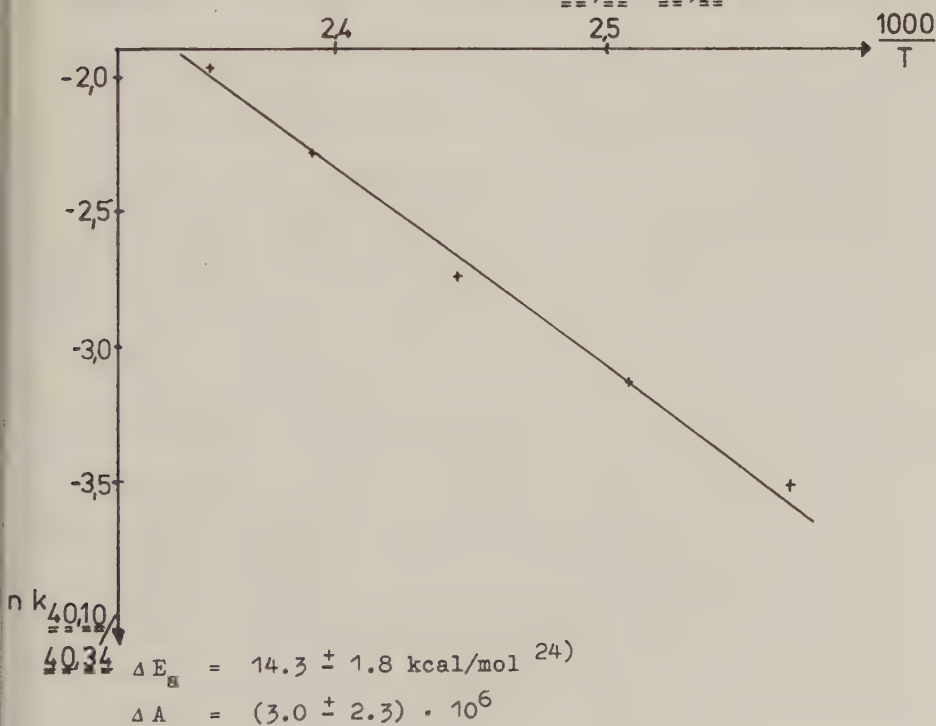
T (°C)	t (s)	$C_{\underline{9}} \cdot 10^{-2}$ (mol/l)	$C_{\underline{10}} \cdot 10^{-2}$ (mol/l)	$C_{\underline{41}} \cdot 10^{-2}$ (mol/l)	$C_{\underline{34}, \underline{35}} \cdot 10^{-2}$ (mol/l)
	12000	2.055	3.638	7.274	1.713
	18000	0.972	4.076	6.823	1.906
145.0	00	8.979	-	9.913	-
± 0.2	600	7.570	0.864	9.423	0.459
	1800	5.272	2.338	8.773	1.129
	3600	2.988	3.757	8.054	1.665
	6000	1.406	4.586	7.540	2.068
	10000	0.414	5.024	7.227	2.259
151.8	00	8.997	-	9.916	-
± 0.3	600	6.486	1.694	9.120	0.643
	1000	5.135	2.580	8.809	0.954
	1500	3.889	3.406	8.414	1.332
	2200	2.666	4.305	8.243	1.590
	3600	1.125	5.135	7.592	1.943

Durch Analyse des Produktverhältnisses $[\underline{10}]/[\underline{34} + \underline{35}]$ in Abhängigkeit von der Substrat sowie Abfängerkonzentration wird das Verhältnis $k_{\underline{40}, \underline{10}}/k_{\underline{40}, \underline{34}}$ ermittelt. Die Berechnung dieses Quotienten erfolgte dabei in der Weise, daß die Konzentrations-Zeit-Kurven des nach Schema 3 (kinetischer Ansatz) simulierten Reaktionsverlaufs durch Simplex Optimierung ³⁰⁾ unter Benutzung der $k_{\underline{2}, \underline{10}}/k_{\underline{2}, \underline{40}}$ Werte der Tabelle 3 an die experimentellen Werte angepaßt werden. Aus der Temperaturabhängigkeit dieses Quotienten (siehe Tabelle 4) ergibt sich dann eine Differenz der Aktivierungsenergien.

Tabelle 4: Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der Geschwindigkeitskonstanten konkurrierender Reaktionen

T (°C)	$1/T \cdot K \cdot 10^3$	$k_{40,10}/k_{40,34}$ (mol/l)	$\ln k_{40,10}/k_{40,34}$
116.1	2.5690	0.0296	- 3.521
125.7	2.5072	0.0431	- 3.145
135.3	2.4482	0.0638	- 2.752
145.0	2.3915	0.1014	- 2.288
151.8	2.3532	0.1391	- 1.972

Abb. 45: Arrhenius-Auftragung ($\ln k_{40,10}/k_{40,34}$ gegen $10^3/T$)



Thermolyse von 6,7-Diazatricyclo(3.2.2.0^{2,4}) non-6-en 28 ²²⁾
in reinem Furan bei 25°C

1.5 g (0.012 m) der Diazaverbindung 28 werden bei 0°C mit 200 ml auf -20°C vorgekühltes Furan versetzt. Diese Lösung läßt man über Nacht bei 25°C in einem dunklen Abzug stehen. Dann wird die Lösung gaschromatographisch und ¹H-NMR-spektroskopisch analysiert. Es werden keine Furanaddukte 34 und 35 nachgewiesen. Als einziges Produkt dieser Thermolyse wird cis,cis-Cyclohepta-1,4-dien 10 identifiziert.

GC-Analyse: Säule 1, 80°C und 150°C

Photolyse von 6,7-Diazatricyclo(3.2.2.0^{2,4})non-6-en 28 ²²⁾ bei
verschiedenen Furankonzentrationen in Diethylether bzw.

Tetrahydrofuran

Eine Stammlösung wird aus 1.5 g (0.01 mol) 28, 1 ml cis-Decalin (Standard) und 9 ml Furan bei -20°C hergestellt. Durch Verdünnen von jeweils 1 ml der Stammlösung mit Furan Diethylether oder Tetrahydrofuran (wieder bei -20°C) werden die in Tabelle 7 (Seite 32) angegebenen Lösungsmittelverhältnisse eingestellt. Die verdünnten Lösungen werden dann bei -10°C (im Kühlraum) in einem Quarzzylinder, der im Zentrum eines Rayonet-Reaktors (Southern New England Ultraviolet Company) aufgehängt ist, bei 350 nm bestrahlt. Während der Photolyse wird ein schwacher Argonstrom über eine Glaskapillare durch die Lösung geleitet. Zusätzlich wird der Quarzzylinder über einen eigenen Kühlmantel extern auf -10°C gekühlt. Die Analyse der in Tabelle 7 und 7a

angegebenen Produktverteilung wird gaschromatographisch durchgeführt.

GC-Analyse: Säule 1, 60° bzw. 150°C

a) 60°C 9: $t_R = 6.2 \text{ min}$

10: $t_R = 8.3 \text{ min}$

b) nach 10 min Retentionszeit wird die Säule auf 150°C aufgeheizt:

cis-Decalin: $t_R = 14.8 \text{ min}$

34,35: $t_R = 37.4 \text{ bzw. } 38 \text{ min}$

Tabelle 7a: Zeitabhängige Produktverteilung in der Photolyse von 28 bei verschiedenen Furankonzentrationen (350 nm/-10°C)

1.) Photolyse in reinem Furan

t (min)	<u>9</u> (%)	<u>10</u> (%)	<u>34</u> + <u>35</u> (%)	PA (%) ^{a)}
15	2.14	93.72	4.14	97.98
30	4.31	89.60	6.09	92.40
60	8.07	79.96	11.97	96.10
120	13.12	68.33	18.55	92.78
180	12.96	63.95	23.09	92.55

2.) Photolyse in Furan/Diethylether (50 : 50)

t (min)	<u>9</u> (%)	<u>10</u> (%)	<u>34</u> + <u>35</u> (%)	PA (%) ^{a)}
15	2.47	95.39	2.14	98.99
30	4.77	90.98	4.25	97.38
60	8.67	83.84	7.49	95.04
120	14.45	72.03	13.52	94.98
180	14.75	68.17	17.08	93.77

3.) Photolyse in Furan/Diethylether (10 : 90)

t (min)	<u>9</u> (%)	<u>10</u> (%)	<u>34</u> + <u>35</u> (%)	PA (%) a)
15	3.75	96.25	-	92.64
30	6.41	93.59	-	97.38
60	10.33	87.33	2.34	92.19
120	15.41	81.16	3.43	92.76
180	16.41	80.31	3.28	89.42

4.) Photolyse in Furan/Tetrahydrofuran (10 : 90)

t (min)	<u>9</u> (%)	<u>10</u> (%)	<u>34</u> + <u>35</u> (%)	PA (%) a)
15	3.41	96.59	-	96.95
30	5.68	94.32	-	93.41
60	8.56	88.11	3.33	95.74
120	11.80	83.69	4.51	95.45
180	12.50	83.73	3.77	99.21

- a) Die Produktausbeute PA wird durch Vergleich der Flächenzahlen (F_1) gegenüber der Flächenzahl (F_{10})₀ ermittelt.

Feststoffphotolyse von 6,7-Diazatricyclo(3.2.2.0^{2,4})non-6-en
28²²) unter verschiedenen Bedingungen

Der Photolyseaufbau besteht aus einem 2 l Dreihalskolben, der in der Mitte einen NS 59, links und rechts je einen NS 14.5 Schliff besitzt. In den mittleren Schliff wird nach Aufziehen des Feststoffs auf die Innenwand des Photolysekolbens ein wassergekühlter Pyrexschacht eingesetzt. Auf einen der NS 14.5 Schliche befindet sich eine Kurzwegdestillationsapparatur mit

Kondensationsfinger, über die das entsprechende Vakuum (Bedingung A oder B) in der Photolyseapparatur angelegt werden kann. Als Belichtungsquelle dient ein Quecksilberhochdruckbrenner (HPK 125, Philips).

Bedingung A

1.5 g (0.01 mol) 28²²⁾ werden in 100 ml tiefgekühltem (-20°C) Methylenchlorid gelöst. Diese Lösung wird in den mit Eiswasser vorgekühlten Photolysekolben gegeben und bei 0°C am Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvakuum (15 Torr) eingeeengt. Auf diese Weise wird eine feine Feststoffschicht an 28 auf die Kolbeninnenwand aufgezogen. Während der Photolyse wird der Photolysekolben auf -20°C (Aceton/Trockeneis) abgekühlt; gleichzeitig wird über die Kurzwegdestillationsapparatur ein Ölpumpenvakuum von 10^{-2} Torr angelegt. Der Kondensationsfinger wird mit flüsigem Stickstoff, sonstige zwischengeschaltete Fallen werden mit Aceton/Trockeneis gekühlt. Die Photolysedauer beträgt 5.5 h, wobei jede halbe Stunde der Hahn zur Ölpumpe hin kurz geöffnet wird.

Resultat: Der in einer Kühlfalle (Trockeneis/Aceton) aufgefangene Kohlenwasserstoff erwies sich gaschromatographisch und ^1H -NMR-spektroskopisch als reines cis,cis-1,4-Cycloheptadien 10.

Bedingung B:

Einwaage an 28, Aufziehen der Feststoffschicht und Photolyseapparatur wie unter Bedingung A. Es wird nun in Abänderung ein stetiges Wasserstrahlvakuum von 15 Torr angelegt. Zusätzlich leitet man über eine dünne Glaskapillare einen schwachen Stickstoffstrom durch den Photolysekolben. Die Photolysedauer beträgt diesmal 4 h.

Resultat: Der aufgefangene Kohlenwasserstoff erwies sich wiederum als reines cis,cis-Cycloheptadien 10.

GC-Analyse: Säule 3, 50°C

10: $t_R = 7.8$ min, Reinheit: >98 %

Weder bei Bedingung A noch B wurde anti-Tricyclus 9 ($t_R = 6.7$ min) beobachtet.

¹H-NMR-Analyse: WP 80 (CDCl₃, TMS)

Spektroskopische Daten siehe Literatur ²²⁾

Feststoffphotolyse von 2.3-Diazo(2.2.1)bicyclohept-2-en 24 ³²⁾
unter verschiedenen Bedingungen

Photolyseapparatur und Aufziehen der Feststoffschicht an 24 ³²⁾
wie bei der Beschreibung der Feststoffphotolyse von 28 (Seite 182).

Bedingung A:

0.5 g (5.2 mmol) 2.3-Diazo(2.2.1)bicyclohept-2-en 24 werden auf die Innenwand des Photolysekolbens aufgezogen und 4 h bei -20°C und 10^{-3} Torr photolysiert. Die Photolyse verläuft nicht optimal, da auch unter diesen Bedingungen (-20°C, 10^{-3} Torr) eine langsame Sublimation von 24 auftritt.

Resultat: Neben 2.3-Diazo(2.2.1)bicyclohept-2-en 24 kann ¹H-NMR-spektroskopisch eindeutig Bicyclo(2.1.0)pentan (Hausan)17 nachgewiesen werden. Keine Hinweise auf olefinische Protonen im ¹H-NMR-Spektrum vorhanden.

Bedingung_B:

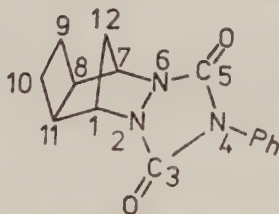
Einwaage an 24 wie unter Bedingung A. In Gegensatz zu A wird ein Wasserstrahlvakuum von 15 Torr angelegt. Zusätzlich wird während der Photolyse ein schwacher Stickstoffstrom durch den Photolysekolben geleitet. Die Photolysedauer beträgt 4 h.

Resultat: Neben 2.3-Diazo(2.2.1)bicyclohept-2-en 24 kann $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch eindeutig Bicyclo(2.1.0)pentan (Hausan) 17 nachgewiesen werden. Keine Hinweise auf olefinische Protonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erkennbar.

$^1\text{H-NMR}$ -Analyse: WP 80 (CDCl_3 , TMS)

Spektroskopische Daten siehe Literatur ³²⁾

Addition von 4-N-Phenyltriazolin-3,5-dion 30 ²³⁾ an
Tricyclo(3.2.0.0^{2,4})heptan 9



4-Phenyl-2,4,6-triazatetracyclo(5.4.1.0^{2,6}.0^{8,11})
dodecan-3,5-dion 48 ²²⁾¹²⁾

400 mg (4.25 mmol) Tricyclo(3.2.0.0^{2,4})heptan 9 werden in 80 ml n-Hexan und 4 ml Diethylether gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 660 mg (3.77 mmol) 4-N-Phenyltriazolin-3,5-dion 30 ²³⁾. Die entstandene Aufschlammung wird unter Argon und unter starkem Rühren 4 d auf 60° - 65°C erwärmt. Nach 1 und 3 d (wenn die Rotfärbung der Lösung verschwunden ist) gibt man erneut

je 660 mg (3.77 mmol) 4-N-Phenyltriazolin-3,5-dion 30 hinzu.
Nach 4 d hat sich ein weißgelber Feststoff am Kolbeninnenrand
abgesetzt. Die Lösungsmittel werden im Wasserstrahlvakuum ent-
fernt, und der verbleibende Feststoff wird an Kieselgel mit
Methylenchlorid/Diethylether (3 : 1) als Eluens chromato-
graphiert. Man erhält als vorlaufende Front nach Abziehen des
Laufmittelgemisches einen weißlich gelben Feststoff an 48.

Ausbeute: 517 mg (50 % d. Th.)

Fp : 183 - 185°C

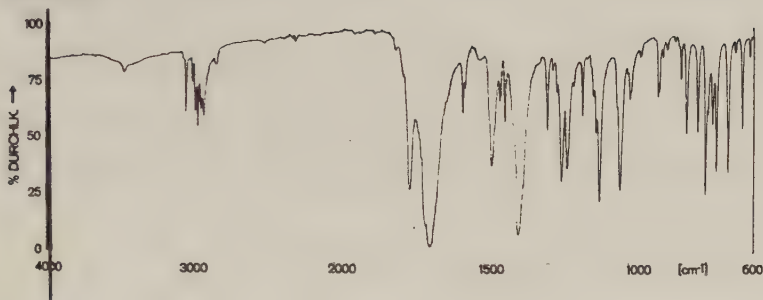
R_F-Wert : 0.7 (SiO₂, CH₂Cl₂(C₂H₅)₂O (3 : 1))

¹H-NMR: (250 MHz, CDCl₃, TMS)

	δ (ppm) =	1.55	(m, 9-H, 10-H)	(2.2)
		2.06	(dt, 12-H _a , J _{12,12'} = 11.3 Hz,	:
			J = 2 Hz)	(1.0)
(Abb. 9)		2.20	(m, 9-H, 10-H)	(1.9)
		2.62	(d, 12-H _b , J _{12,12'} = 11.3 Hz)	(0.9)
		2.85	(m, 8-H, 11-H)	(1.7)
		4.45	(s, breit, 1-H, 7-H)	(2.1)
		7.36	(m, -C ₆ H ₅)	(5.3)

IR (KBr) (Abb. 32): 3060, 3010 cm⁻¹ (=C-H); 2990, 2980, 2937,
2950 cm⁻¹ (-C-H); 1778, 1715 cm⁻¹ (C=O);
1600, 1580, 1505 cm⁻¹ (Aromat); 1268, 1248,
1137, 1065 cm⁻¹ (C-O); 770, 690 cm⁻¹
(mono-subst. Benzol)

Abb. 32:

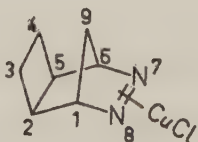


Masse (70 eV): $m/e = 269$ (83.2 %, M^+), 214 (14.7 %, $M^+ - C_4H_7$),
 203 (79.9 %), 119 (100 %, $M^+ - CONC_6H_5$),
 93 (34.8 %, C_7H_9), 91 (19.6 %, C_6H_5N),
 67 (84 %)

Analyse

$C_{15}H_{15}N_3O_2$: Ber. 269.1161; Gef. 269.1155 (MS)

7,8-Diazatricyclo(4.2.1.0^{2,5})non-7-en-Kupfer-(I)-chlorid-Komplex 54

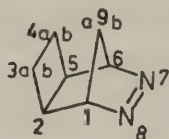


Die mit Argon gesättigte Lösung von 1.0 g (17.8 mmol) KOH und 0.5 g (1.9 mmol) 48 in 5 ml Ethylenglykol erhitzt man 1 h auf 150 - 160°C unter Rückfluß. Die im Eisbad abgekühlte Lösung wird mit 5 ml dest. Wasser verdünnt und fünfmal mit je 10 ml

Tetrahydrofuranextrakte werden im Wasserstrahlvakuum eingengt. Der Rückstand wird in 5 ml dest. Wasser aufgenommen und zu einer salzsauren Lösung von 1.8 g (10.5 mmol) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (pH = 2.0 - 2.5) hinzugegeben. Der rötlich-braune Niederschlag wird abgenutscht, mit wenig Wasser und Ether gewaschen und im Vakuum (0.1 Torr) getrocknet.

Ausbeute: 400 mg (97 % d. Th.)

7,8-Diazatricyclo(4.2.1.0^{2,5})non-7-en 47



Zu 20 ml einer gesättigten wäßrigen Ammoniaklösung gibt man unter Rühren bei 0°C 200 mg (0.91 mmol) Kupfer-(I)-komplex 54 hinzu, der sich unter tiefblauer Farbe löst. Man rührt ohne Kühlung 15 Minuten nach, extrahiert dann diese Lösung viermal mit je 20 ml destilliertem Methylenchlorid und trocknet die vereinigten Extrakte über Natriumsulfat. Nach Filtration wird das Methylenchlorid im Wasserstrahlvakuum entfernt. Es verbleibt ein dunkelfarbener Rückstand, der bei 30 - 35°C (Badtemp.) und 10⁻³ Torr zu weißen, fast farblosen Kristallen sublimiert.

Ausbeute: 52 mg (47 % d. Th.)

Fp: 67 - 68°C

GC-Analyse: Säule 1, 125°C

47: t_R = 23 min, Reinheit: >98 %

$^1\text{H-NMR}$: (250 MHz, CDCl_3 , TMS)

(Abb. 7)	δ (ppm):	1.15	(d, breit, 9- H_b , $J_{9,9} = 11.4$ Hz)	(1.1)
		1.38	(m, 3- H_b , 4- H_b)	(2.0)
		1.78	(d, 9- H_a , $J_{9,9'} = 11.4$ Hz)	(1.1)
		1.95	(m, breit, 2-H, 5-H)	(1.9)
		2.14	(m, 3- H_a , 4- H_a)	(2.0)
		5.08	(s, breit, 1-H, 6-H)	(1.9)

Doppelresonanz (Abb. 8, Seite):

Bei Bestrahlung mit einem 2. RF-Feld von

- 1.) 3- H_a , 4- H_a bei $\delta = 2.14$ ppm $\longrightarrow$ breites Signal bei $\delta = 1.38$ ppm
für 3- H_b u. 4- H_b , Wegfall der
Kopplungen
- 2.) 2-H, 5-H bei $\delta = 1.95$ ppm $\longrightarrow$ a) breites Dublett bei
 $\delta = 1.38$ ppm für 3- H_b u.
4- H_b mit $J = 6.4$ Hz
b) Doppeltriplett bei
 $\delta = 1.15$ ppm für 9- H_b
mit $J_{9,9} = 11.8$ Hz bzw.
 $J = 2.5$ Hz
- 3.) 9- H_a bei $\delta = 1.78$ ppm $\longrightarrow$ breites Singulett bei
 $\delta = 1.15$ ppm für 9- H_b
- 4.) 3- H_b , 4- H_b bei $\delta = 1.38$ ppm $\longrightarrow$ Wegfall einzelner Kopplungen
bei Multipllett $\delta = 2.14$ ppm
für 3- H_a , 4- H_a
- 5.) 9- H_b bei $\delta = 1.15$ ppm $\longrightarrow$ breites Singulett bei
 $\delta = 1.78$ ppm für 9- H_a

IR: (KBR) Abb.33): 3008, 2983, 2970, 2950, 2910, 2860 cm^{-1}
(-C-H); 1485, 1465, 1441 cm^{-1} (N=N)

Abb. 33:



MS (70 eV): kein M^+ -Peak, $m/e = 94$ (7 %, $M^+ - N_2$),
91 (9 %, $C_7H_7^+$), 79 (40 %), 77 (23 %), 66 (100 %)

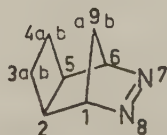
UV (CCl_4): $\lambda_m = 343 \text{ nm}$ ($\epsilon = 292$)

Analyse: $C_7H_{10}N_2$ (122.17)

Ber. C = 68.82 H = 8.25 N = 22.92

Gef. C = 69.30 H = 8.39 N = 22.24

1H -NMR-Shift-Versuche mit $Eu(fod)_3-d_{27}$ ^{a)} an 47



Die in Tab. 8a aufgeführten induzierten paramagnetischen Verschiebungen Δ_1 sind eine Funktion des räumlichen Abstandes und Winkels zwischen dem an der Azogruppe koordinativ gebundenen Europium und den beobachteten Wasserstoffen. Dies bedeutet, daß Δ_1 mit wachsendem Abstand des betreffenden Wasserstoffes von der Position des Europiumions abnimmt. Die induzierten

paramagnetischen Verschiebungen Δ_i in Tab. 8a sind jeweils bezogen in % auf die induzierte Verschiebung der Brückenkopfprotonen (1-H, 6-H) als inneren Standard (100 %).

Tabelle 8a: Induzierte paramagnetische Verschiebungen bei drei verschiedenen $\text{Eu}(\text{fod})_3\text{-d}_{27}$ ^{a)}-Konzentrationen (80 MHz, C_6D_6)

Wasserstoffe	(ppm)	$\text{Eu}(\text{fod})_3$ ^{a)} (ppm)	Δ_i (ppm)	(%)
9-H _b	0.71	2.83	2.12	92
3-H _b , 4-H _b	0.86	1.75	0.89	39
9-H _a	1.21	2.58	1.37	59
3-H _a , 4-H _a ,	1.67	2.26	0.59	26
2-H, 5-H		3.54	1.87	81
1-H, 6-H	4.72	7.03	2.31	100
9-H _b	0.71	5.01	4.3	90
3-H _b , 4-H _b	0.86	2.73	1.87	39
9-H _a	1.21	4.12	2.91	61
3-H _a , 4-H _a	1.67	2.73	1.06	22
2-H, 5-H		5.44	3.77	79
1-H, 6-H	4.72	9.49	4.77	100
9-H _b	0.71	8.65	7.94	91
3-H _b , 4-H _b	0.86	3.96	3.10	35
9-H _a	1.21	6.53	5.32	61
3-H _a , 4-H _a	1.67	3.96	2.29	26
2-H, 5-H		8.51	6.84	78
1-H, 6-H	4.72	13.48	8.76	100

a) $\text{Eu}(\text{fod})_3\text{-d}_{27}(\text{C}_{30}\text{H}_3\text{D}_{27}\text{EuF}_{21}\text{O}_6) \triangleq$ Tris (2,2- bis (trideuteromethyl) -1,1,1- trideutero -6,6,7,7,8,8,8-heptafluorocandionato - (3,5)) europium (III).

Photolyse von $\underline{47}$ in Deuteriochloroform

Eine Lösung von $\underline{47}$ in Deuteriochloroform wird in einem ^1H -NMR-Röhrchen mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (HPK 125, Philips) bestrahlt. Als Belichtungsapparatur dient ein Pyrex-Schacht. Die Umsetzung wird ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach vollendeter Umsetzung wird die NMR-Lösung gaschromatographisch analysiert. Es werden anti-Tricyclus $\underline{9}$ und syn-Tricyclus $\underline{25}$ im Verhältnis 85:15 gebildet.

GC-Analyse: Säule $\underline{3}$, 50°C

$\underline{9}$: $t_R = 6.7 \text{ min}$ (85 %)

$\underline{25}$: $t_R = 9.2 \text{ min}$ (15 %)

Direkte, sensibilisierte und triplett-gequenchte Photolyse von $\underline{47}$

7.9 mg (0.065 mmol) $\underline{47}$ und 4 μl n-Nonan als interner Standard werden in 400 μl Deuterobenzol gelöst. Jeweils 50 μl dieser 0.16 M Stammlösung von $\underline{47}$ werden a) zusätzlich mit 50 μl Deuterobenzol (0.08 M an $\underline{47}$), b) mit 50 μl Deuterobenzol und etwa 4 Moläquivalenten an Benzophenon (Sensibilisator) und c) mit 50 μl Deuterobenzol und etwa 10 Moläquivalenten 1,3-Cyclohexadien (Triplettenquencher) versetzt. Diese Lösungen werden in Pyrex-NMR-Röhrchen im Rayonet-Reaktor (Southern New England Ultraviolet Company) bei 350 nm und Raumtemperatur bestrahlt. Die zeitabhängige Produktverteilung (Tabelle 24) und Analyse wird gaschromatographisch und ^1H -NMR-spektroskopisch durchgeführt.

GC-Analyse: Säule 3, 50°C

9: $t_R = 6.7 \text{ min}$

25: $t_R = 9.2 \text{ min}$

¹H-NMR-Analyse: WP 80 (80 MHz, C₆D₆)

Tabelle 24: Zeitabhängige Produktverteilung in der Photolyse von 47 (350 nm/C₆D₆)

t (min)	a) direkt		b) Benzophenon		c) Cyclohexa-1,3-dien	
	<u>9</u>	<u>25</u>	<u>9</u>	<u>25</u>	<u>9</u>	<u>25</u>
10	86.4	13.6	80.1	19.9	84.6	15.4
20	84.8	15.2	80.4	19.6	85.3	14.7
30	85.5	14.5	81.2	18.8	84.9	15.1
40	84.6	15.4	82.9	17.1	84.7	15.3

Feststoffphotolyse von 47 unter verschiedenen Bedingungen

Das Photolysegefäß besteht aus einem etwa 30 cm langen, 5,5 cm durchmessenden Glaszylinder, der in einem NS 14.5 Schliff endet. Am oberen Ende befindet sich ein NS 52 Schliff, durch den ein Pyrexschacht mit Wasserkühlung eingeführt werden kann. In der Mitte des Glaszylinders hat man eine etwa 4.5 cm breite Zone, die extern mit Kühlsole durchpumpt werden kann. Außerdem geht vom oberen Teil des Photolysezylinders ein gekrümmtes Glasrohr mit Zweiweghahn und Schliff aus, zwecks Anschluß an eine Vakuumlinie.

Bedingung A:

Es werden 15 mg (0.123 mmol) 47 auf die Innenseite, der mit kaltem Wasser gekühlten 4.5 cm breiten Zone sublimiert. Dazu setzt man ein kleines Kölbchen mit 47 an den unteren Schliff des Zylinders, kühlt die mittlere Zone mit Eiswasser und legt kurz Ölpumpenvakuum an. 47 sublimiert so als weißer kristalliner Film auf die Innenseite der gekühlten Zone. Nach der Sublimation wird das Kölbchen durch einen Spitzkolben mit Dreiwegehahn ersetzt. Dieser Kolben wird mit Aceton/Trockeneis gekühlt; gleichzeitig zieht man fortlaufend ein schwaches Wasserstrahlvakuum über den Dreiwegehahn, während man über den oberen Schliff des Photolysezylinders mit Hilfe einer feinen Glaskapillare einen schwachen Stickstoffstrom durch das System leitet. Es wird 1 h mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (HPK 125, Philips) durch einen wassergekühlten Pyrexschacht bestrahlt. Im gekühlten Spitzkolben schlägt sich eine klare farblose Flüssigkeit nieder, die gaschromatographisch analysiert wird (Tabelle 25).

Bedingung B:

Wie unter Bedingung A werden 15 mg (0.123 mmol) 47 auf die Innenseite des Photolysezylinders sublimiert. Die Apparatur wird dann mit Stickstoff belüftet. Nun setzt man auf den oberen Schliff (NS 14.5) eine Kurzwegdestillationsapparatur, deren Kondensationsfinger mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Die Sublimationszone wird extern über einen Kryostaten auf -20°C gekühlt. Während der Photolyse zieht man alle 14 Minuten über die Kurzwegdestillationsapparatur kurz ein Wasserstrahlvakuum. Sonstige Photolysebedingungen (Lampe/Zeit) wie unter A.

Bedingung C:

Photolyseaufbau und Photolysebedingungen wie unter B. Statt des Wasserstrahlvakuum wird hier allerdings ein Ölpumpenvakuum von 10^{-3} Torr angelegt.

GC-Analyse: Säule 3, 50°C

9 : $t_R = 6.7 \text{ min}$

25 : $t_R = 9.2 \text{ min}$

n-Nonan: $t_R = 13.6 \text{ min}$

Tabelle 25: Produktverteilung der Feststoffphotolyse von 47 unter den Bedingungen A - C (Photolysedauer 1 h) a)

Bedingung	<u>9</u>	(%)	<u>25</u>
A	53		47
B	56		44
C	59		41

a) mittlere Ausbeute: 11 mg (95 %)

Thermolyse von 47



Für die Thermolyse werden 10.8 mg (0.089 mmol) 47 in 500 μ l Deuterobenzol gelöst. Als interne Standards werden 7.4 mg Naphthalin und 5.7 mg n-Nonan zugesetzt. Jeweils 20 μ l dieser Stammlösung werden in Schmelzpunktröhrchen nach der in Kapitel 4. (Seite 143) beschriebenen Methode bei 131.0°C thermolyseproben entnommen und gaschromatographisch analysiert (Tabelle 9a).

GC-Analyse:

Säule <u>1</u> , 125°C:	<u>47</u> : t_R = 23 min
	Naphthalin: t_R = 24.6 min
Säule <u>3</u> , 50°C:	<u>9</u> : t_R = 6.7 min
	<u>10</u> : t_R = 7.8 min
	n-Nonan: t_R = 13.6 min

Aus der zeitabhängigen Konzentrationsabnahme der Diazaverbindung 47 (Tabelle 9a) wird die spezifische Geschwindigkeitskonstante $k_{47,9}$ mit dem einfachen kinetischen Ansatz für eine irreversible Reaktion erster Ordnung nach der "least-square-Methode" ermittelt.

Tabelle 9a: Zeitabhängige Produktverteilung in der Thermolyse von 47 in C_6D_6 bei 131°C

t (s)	<u>47</u> (%)	<u>9</u> (%)	<u>10</u> (%)
00	100.00	-	-
900	95.55	4.5	-
2700	88.56	10.5	0.9
6000	76.18	19.6	4.2
12000	58.36	28.1	13.5
18000	43.63	31.0	25.4

$$k_{47,9} = 4.573 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$r^2 = 0.9998$$

$$c_0 = 100.07$$

Mit Hilfe des kinetischen Ansatzes für Folgereaktionen ⁴⁵⁾ werden für $k_{\underline{47},\underline{9}} = 4.573 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ mit verschiedenen Werten von $k_{\underline{9},\underline{10}}$ das Produktverhältnis von $\underline{47}$, $\underline{9}$ und $\underline{10}$ berechnet. Eine optimale Anpassung der berechneten an die experimentellen Konzentrationen (Tabelle 9, Seite 47) erhielt man mit $k_{\underline{9},\underline{10}} = 6.4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

Tricyclo(3.1.0.0^{2,6})hex-2-en $\underline{81}$ (Benzvalen) ⁵⁶⁾



A. Literaturvorschrift ⁵⁶⁾

Die Apparatur, bestehend aus 1 l Dreihalskolben, KPG-Rührer, Tropftrichter und Trockeneisrückflußkühler wird sorgfältig unter Argon mit dem Bunsenbrenner getrocknet. Nach dem Abkühlen legt man 150 ml 1 molarer (0.15 mol) etherischer Methyllithiumlösung vor und entfernt den Diethylether im Wasserstrahlvakuum. Anschließend wird auf das trockene Methyllithium bei -78°C ($\text{CO}_2/\text{Aceton}$) 400 ml Dimethylether kondensiert. Nach Erwärmen auf -45°C injiziert man nacheinander 10 ml (0.121 mol) frisch unter Argon destilliertes Cyclopentadien, 20 ml (0.30 mol) Methylenchlorid und rührt einige Minuten. Zu dieser Mischung trofft man unter gelegentlichem Rühren bei -45°C 300 ml 1 molarer (0.30 mol) etherischer Methyllithiumlösung hinzu. Nach weiterem 30 minütigem Rühren

bei -45°C läßt man die Mischung langsam auf Raumtemperatur aufwärmen, wobei der größte Teil des Dimethylethers abdampft. Die restliche Lösung wird dann von den gebildeten Salzen durch Überziehen im Ölpumpenvakuum ($10^{-2} - 10^{-3}$ Torr) bei Raumtemperatur abdestilliert. (NS 14.5 Kurzwegdestille mit 10 cm Vigreuxkolonne).

Ausbeute: 1.9 g (21 %) in 250 ml Ether

(Die Gehaltsbestimmung erfolgt ^1H -NMR-spektroskopisch. Die Lösung enthält neben Benzvalen noch geringe Mengen an Methylenchlorid und Benzol).

B. Modifizierte Benzvalendarstellung

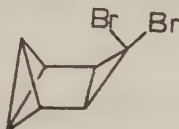
Alle Operationen werden ebenfalls unter Argon und Feuchtheitsausschluß durchgeführt.

In einem 2 l-Dreihalskolben mit aufgesetztem KPG-Rührwerk und Tropftrichter legt man 350 ml einer 1.5 molaren (0.53 mol) etherischen Methyllithiumlösung vor und entfernt den Diethylether im Wasserstrahlvakuum. Zu dem trockenen Methyllithium gibt man 850 ml absolutes Tetrahydrofuran. Bei einer Innentemperatur von ca. -35°C tropft man nacheinander unter Rühren 32 g (0.49 mol) frisch destilliertes Cyclopentadien und 60 ml (0.95 mol) absolutes Methylenchlorid hinzu. Zu dieser Mischung tropft man dann unter gelegentlichem Rühren bei -35°C 600 ml einer 1.5 molaren (0.9 mol) etherischen Methyllithiumlösung hinzu. Nach weiterem 2 stündigen Rühren bei -35°C läßt man die Mischung langsam über Nacht auf ca. -10°C aufwärmen. Die restliche Lösung wird dann von den gebildeten Salzen durch Überziehen im Ölpumpenvakuum ($10^{-2} - 10^{-3}$ Torr) bei Raumtemperatur abdestilliert.

Ausbeute: 23 g (60 %) Benzvalen in 1.3 l Tetrahydrofuran

Die ungefähre Gehaltsbestimmung erfolgt hier durch Titration eines aliquoten Teiles mit einer eingestellten Brom- oder 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion-lösung ⁶⁷⁾.

7,7-Dibromtetracyclo(4.1.0.0^{2,4}0^{3,5})heptan 12d ¹⁵⁾

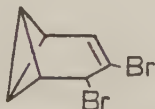


6.5 g (0.084 mol) Benzvalen in 400 ml Tetrahydrofuran/Diethylether-Lösung werden analog der Versuchsbeschreibung von Christl ¹⁵⁾ zu 12d mit Dibromcarben umgesetzt.

K_{p10-3} = 60°C Ausbeute: 10 g (48 % d. Th.)

Spektroskopische Daten siehe Literatur ¹⁵⁾.

4,5-Dibromtricyclo(4.1.0.0^{2,7})hept-3-en 82 ¹⁵⁾

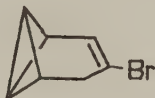


10 g (0.040 mol) 7,7-Dibromtetracyclo(4.1.0.0^{2,4}0^{3,5})heptan 12d in 30 ml Tetrachlorkohlenstoff werden 16.5 Stunden lang bei 80°C zu 82 thermolysiert.

Ausbeute: 10 g an Rohlösung

Spektroskopische Daten siehe Literatur ¹⁵⁾

4-Bromtricyclo(4.1.0.0^{2,7})hept-3-en 8₂ ¹⁵⁾



10 g (0.040 mol) rohes 4,5-Dibromtricyclo(4.1.0.0^{2,7})hept-3-en 8₂ werden mit Lithiumaluminiumhydrid analog der Versuchsvorschrift von Christl ¹⁵⁾ partiell zu 8₃ dehalogeniert.

Ausbeute: 3.2 g (47 % d. Th.)

Spektroskopische Daten siehe Literatur ¹⁵⁾

Tricyclo(4.1.0.0^{2,7})hept-3-en 13_a (Homobenzvalen) ¹⁵⁾



3.2 g (0.019 mol) 4-Bromtricyclo(4.1.0.0^{2,7})hept-3-en 8₂ werden analog der Versuchsbeschreibung von Christl ¹⁵⁾ mit Natrium in flüssigem Ammoniak zum Homobenzvalen 13_a reduziert.

Ausbeute: 1 g (57 % d. Th.)

GC-Analyse: Säule 3, 50°C

13a: t_R = 7.9 min

GC-Trennung: Säule 7, 80°C

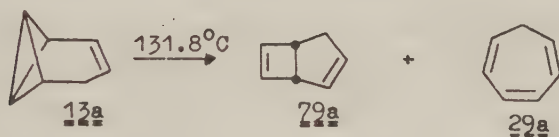
50 μ l Einspritzung, 75 ml/min Helium

13a: t_R = 10 min

GC-Reinheit von 13a nach der präparativen gaschromatographischen Trennung: > 98 %

Die spektroskopischen Daten entsprechen denen der Literatur ¹⁵⁾

Thermolyse von Homobenzvalen 13a in Furan und Furan/
Tetramethylethyldiamin (TMEDA)



A. Thermolyse in reinem Furan

Es wird eine 1 % Lösung an Homobenzvalen 13a in Furan, mit n-Hexan als interner Standard, hergestellt. Jeweils 20 μ l dieser Stammlösung werden in Schmelzpunktröhrchen nach dem in Kapitel 4. (Seite 143) beschriebenen Verfahren bei 131.8°C thermolysiert. Die einzelnen Thermolyseproben werden gaschromatographisch analysiert. Es wird kein Hinweis auf Furanadduktbildung gefunden (Tabelle 12).

B. Thermolyse in Furan/TMEDA ^{b)} (9:1)

Als Thermolysemischung dient eine 1 % Lösung von Homobenzvalen 13a in einer Mischung von Furan/TMEDA (9:1). Sonstige Bedingungen wie bei der Thermolyse in reinem Furan. Es wird kein Hinweis auf Furanadduktbildung gefunden. (Ergebnisse siehe Tabelle 12).

GC-Analyse: Säule 3, 50°C

13a: $t_R = 7.9$ min; 79a: $t_R = 6.2$ min; 29a: $t_R = 7.6$ min

Die Retentionszeiten von 79a und 29a werden mit unabhängigen authentischen Proben von 79a und 29a verglichen.

Tabelle 12 Zeitabhängige relative Produktverteilung bei der Thermolyse von 13a bei 131.8°C ^{a)}

A. in Furan als Lösungsmittel

t (h)	<u>13a</u> (%)	<u>79a</u> (%)	<u>29a</u> (%)
0.5	85.0	14.3	0.7
1	68.1	30.1	1.8
3	27.6	68.7	3.7

Das Isomerenverhältnis 79a : 29a beträgt nach 3 Stunden 95:5.

B. in einem Gemisch Furan/TMEDA ^{b)} (9:1)

t (h)	<u>13a</u> (%)	<u>79a</u> (%)	<u>29a</u> (%)
0.5	85.4	14.3	0.3
1	74.5	24.9	0.6
3	29.9	69.0	1.1

Das Isomerenverhältnis 79a:29a beträgt nach 3 Stunden 98:2.

Tetracyclo(4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5})heptan 12a ¹⁴⁾



6 g (0.037 mol) 7,7-Dichlortetracyclo(4.1.0^{2,4}.0^{3,5})heptan werden analog der Versuchsbeschreibung von Christl ¹⁴⁾ dehalogeniert.

Kp = 104°C Ausbeute: 1.7 g (51 % d. Th.)

Die spektroskopischen Daten entsprechen denen der Literatur ¹⁴⁾

GC-Analyse: Säule 3, 50°C

12a: t_R = 7.1 min

GC-Trennung: Säule 7, 80°C

75 ml/min Helium, 100 µl Einspritzung

12a: t_R = 8 min

GC-Reinheit von 12a nach der präparativen Trennung: > 98 %

Thermolyse von Tetracyclo(4.1.0.0^{2,4}.0^{2,5})heptan 12a in Furan/Tetramethylethyldiamin (TMEDA)



Es wird eine 1 % Lösung an 12a in einer 1:1 Mischung Furan/TMEDA, mit n-Hexan als interner Standard, hergestellt. Jeweils 20 μ l dieser Stammlösung werden in Schmelzpunktröhrchen nach dem in Kapitel 4. (Seite 143) beschriebenen Verfahren bei 201°C thermolysiert. Die einzelnen Thermolyseproben werden gaschromatographisch analysiert. Es wird kein Hinweis auf Furanadduktbildung gefunden (Tabelle 13).

GC-Analyse: Säule 3, 50°C

12a: t_R = 7.1 min

79a: t_R = 6.2 min

29a: t_R = 7.6 min; t_R Toluol = 6.7 und 6.8 min

Die Retentionszeiten von 79a, 29a und Toluol werden mit unabhängigen authentischen Proben von 79a, 29a und Toluol verglichen.

Tabelle 13: Zeitabhängige relative Produktverteilung in der Thermolyse von 12a in Furan/TMEDA (1:1) bei 201°C

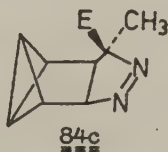
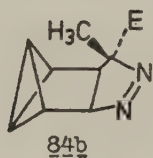
t (Std)	<u>12a</u> (%)	<u>79a</u> (%)	<u>29a</u> (%)	(%) ^{b)}	PA (%) ^{a)}
0.5	72.0	7.9	11.2	8.9	96
1	52.9	10.1	21.9	15.2	94
2	19.6	7.9	39.3	33.2	86
3	15.3	7.2	50.0	27.5	82

a) gegen den internen Standard n-Hexan wurden gaschromatographisch die Produktausbeuten (PA) ermittelt.

b) Toluol und eine nicht identifizierte Substanz.

9-endo, exo-Methyl-7.8-diazatetracyclo(4.4.0.0^{2,4}.0^{3,5})nona-7-

en-9-carbonsäuremethylester 84b, 84c ⁶¹⁾



1.9 g (0.024 mol) Benzvalen 81 ⁵⁶⁾ in 250 ml Diethylether wird in einem Erlenmeyerkolben unter Argon mit 5.4 g (0.048 mol) 2-Diazopropionsäuremethylester 86 ⁶⁰⁾ versetzt und dicht verschlossen bei 25°C in einem dunklen Abzug gestellt. Nach 5 Tagen wird der Ether am Rotationsverdampfer entfernt und nicht umgesetzter 2-Diazopropionsäuremethylester 86 bei 30°C im Ölpumpenvakuum (10⁻³ Torr) über eine Mikrodestille abgezogen. Die verbleibenden Diastereomeren 84b, 84c werden über eine Kieselgelsäule getrennt (Laufmittelgemisch: 80 Diethylether: 20 Hexan). Man erhält leicht viskose hellgelbe Flüssigkeiten. Ausbeute: 2.3 g Gemisch (49 % d. Th.)

84b: R_f-Wert = 0.43 (Ether/Hexan; 80/20)

84c: R_f-Wert = 0.28

¹H-NMR von 84b (90 MHz, CDCl₃)

δ (ppm)	=	1.69	(s, 9-CH ₃)	(3.0)
		1.84-2.06	(m, 3-H, 4-H)	(2.8)
		2.07-2.28	(m, 2-H)	(1.0)
(Abb. 11)		2.81	(m, 5-H)	(1.1)
		2.41	(d, 1-H, J _{1,2} = 6.8 Hz)	(1.0)
		3.68	(s, 9-CO ₂ CH ₃)	(2.9)
		5.25	(d, 6-H, J _{1,2} = 6.8 Hz)	(1.2)

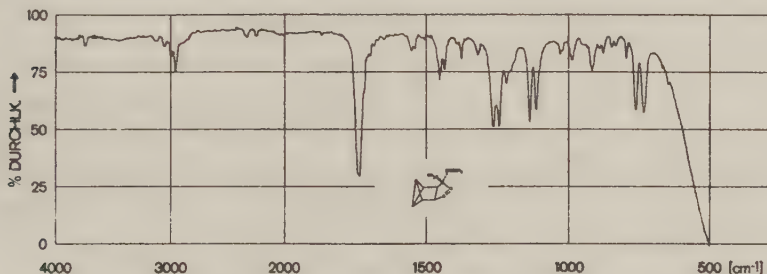
Doppelresonanz an 84b:

Bei Bestrahlung mit einem 2. R.F.-Feld von

- 1.) 6-H bei $\delta = 5.25$ ppm $\rightarrow$ breites Singulett bei $\delta = 2.41$ ppm für 1-H
- 2.) 1-H bei $\delta = 2.41$ ppm $\rightarrow$ breites Singulett bei $\delta = 5.25$ ppm für 6-H
- 3.) 3-H,4-H bei $\delta = 1.92$ ppm $\rightarrow$ Vereinfachung des Aufspaltungsmusters bei $\delta = 2.81$ ppm für 5-H

IR von 84b (neat, NaCl) (Abb. 34): keine N-H-Schwingung;
 1740 cm^{-1} (C=O), 1550 cm^{-1} (N=N)

Abb. 34:



UV von 84b (CCl_4): $\lambda_{\text{max}} = 332\text{ nm}$ ($\epsilon = 133$)

MS (70 eV): kein M^+ -Peak, $m/e = 164$ (19 %, M^+-N_2), 149 (4 %, $\text{M}^+-\text{N}_2-\text{CH}_3$), 132 (9 %, $\text{M}^+-\text{N}_2-\text{CH}_3\text{OH}$), 105 (100 %, $\text{M}^+-\text{N}_2-\text{CO}_2\text{CH}_3$)

$^1\text{H-NMR}$ von 84c: (90 MHz, CDCl_3)

(Abb. 11)	δ (ppm) = 1.44	(s, 9- CH_3)	(3.0)
	1.86-2.02	(m, 3-H, 4-H)	(2.1)
	2.02-2.26	(m, 1-H, 2-H)	(2.0)
	2.81	(m, 5-H)	(0.9)
	3.8	(s, 9- CO_2CH_3)	(3.0)
	5.17	(d, 6-H, $J_{1,2} = 6.6$ Hz)	(1.0)

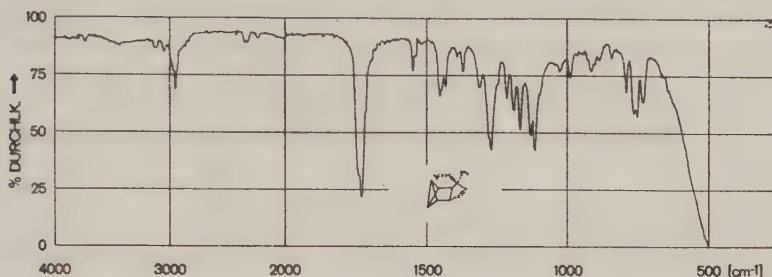
Doppelresonanz von 84c:

Bei Bestrahlung mit einem 2. R.F.-Feld von

- 1.) 6-H bei $\delta = 5.17$ ppm $\rightarrow$ a) Signalgruppen bei $\delta = 2.02 - 2.26$ ppm für 1-H und 2-H vereinfachen sich zu einem leicht aufgespaltenen Signal bei $\delta = 2.08$ ppm
b) Wegfall von Feinkopplungen bei Multiplett $\delta = 2.81$ ppm für 5-H
- 2.) 5-H bei $\delta = 2.81$ ppm $\rightarrow$ Wegfall einzelner Kopplungen bei Multipletts $\delta = 1.86 - 2.02$ ppm und $\delta = 2.02 - 2.26$ ppm
- 3.) 1-H bei $\delta = 2.02$ ppm $\rightarrow$ a) breites Signal bei $\delta = 5.17$ ppm für 6-H
b) breites Dublett bei $\delta = 2.81$ ppm für 5-H mit $J = 1.4$ Hz
- 4.) 3-H, 4-H bei $\delta = 1.94$ ppm $\rightarrow$ Triplet bei $\delta = 2.81$ ppm für 5-H mit $J = 1.4$ Hz

IR von 84c (neat, NaCl) (Abb. 35): keine N-H-Valenzschwingung;
1736 cm^{-1} (C=O), 1550 cm^{-1} (N=N)

Abb. 35:



UV von 84c (CCl_4): $\lambda = 329 \text{ nm}$ ($\epsilon = 167$)
 $\lambda = 273 \text{ nm}$ ($\epsilon = 209$)

MS (70 eV): siehe Diastereoisomeres 84b

Thermolysen von 84b und 84c

A. Thermolyse von 84b im Strömungssystem ⁶¹⁾

- 1.) Ein 100 ml Zweihalskolben wird mit einer Mikrodestille und einem Septum versehen. Der Kolben wird dann bis kurz unterhalb des Septums in ein Graphitbad getaucht und auf 300°C erwärmt. Der Auffangfinger der Mikrodestille wird mit CO_2 /Aceton gekühlt. Danach wird die Lösung von 84b in Deuteriochloroform mit Hilfe einer Spritze bei 10^{-3} Torr durch das Septum injiziert.
- 2.) Die Apparatur besteht aus einem 20 cm langen, mit Quarzstücken gefüllten senkrecht stehenden Quarzrohr, das durch einen Röhrenofen beheizt wird. Am unteren Ende

des Rohres befindet sich ein mit CO_2 /Aceton gekühlter Auffangkolben. Durch ein Septum am oberen Ende des Rohres wird die Lösung von 84b in Deuteriochloroform bei 10^{-3} Torr auf die Quarzstücke injiziert.

Analyse: Das Verhältnis der 7,7-Disubstituierten Tetracyclen 12b:12c wird ^1H -NMR-spektroskopisch anhand der Methyl- bzw. Methylestersignale zu 51:49 bestimmt.

B. Thermolyse von 84b und 84c in Deutero-Benzol

Die Lösung von 84b bzw. 84c ($\sim 5\%$) in Deutero-Benzol wird jeweils in ein entsäuertes (siehe Seite 142) ^1H -NMR-Röhrchen gegeben. Dieses wird dann im Ölpumpenvakuum (10^{-3} Torr) abgeschmolzen, in einen Autoklaven gegeben und 1.5 h bei 150°C thermolysiert. Die jeweiligen Thermolyselösungen werden ^1H -NMR-spektroskopisch und gaschromatographisch (Tabelle 15a) analysiert.

^1H -NMR-Analyse: WP 80 (80 MHz, C_6D_6)

a) Thermolyselösung von 84b:

keine Signale der Ausgangssubstanz 84b oder 7-Methylcyclohepta-1,3,5-trien-7-methylester 29b, dafür aber deutliche Signale der Tetracyclen 12b und 12c im ^1H -NMR-Spektrum erkennbar.

b) Thermolyselösung von 84c:

Signale für Ausgangssubstanz 84b im ^1H -NMR noch vorhanden ($\sim 50\%$ Umsatz nach 1.5 h), kein Hinweis auf 7-Methylcyclohepta-1,3,5-trien-7-methylester 29b, dafür deutliche Signale der Tetracyclen 12b und 12c im ^1H -NMR-Spektrum erkennbar.

GC-Analyse (Tabelle 15a): Säule 4, 120°C

12b: $t_R = 25.2$ min

12c: $t_R = 16.7$ min

Tabelle 15a: Produktverteilung bei der Thermolyse von 84b
oder 84c in C_6D_6 (150°C, 1.5 h)

Diastereoisomeres	<u>12b</u> (%)	<u>12c</u> (%)
<u>84b</u>	64.9	35.1
<u>84c</u>	66.4	33.6

Photolyse der Diastereomeren 84b und 84c

Eine Lösung von 84b bzw. 84c wird in einem 1H -NMR-Röhrchen mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (HPK 125, Philips) bestrahlt. Als Belichtungsapparatur dient ein Pyrex-Schacht. Nach vollendeter Umsetzung (1H -NMR-spektroskopisch bestimmt) erfolgt Destillation im Wasserbad bei 50°C und 10^{-3} Torr, die eine klare farblose Lösung ergibt.

GC-Analyse: Säule 4, 120°C

Photolyselösung von 84b: 12b: $t_R = 25.2$ min (95 %)

12c: $t_R = 16.7$ min (5 %)

Photolyselösung von 84c: 12b: $t_R = 25.2$ min (5 %)

12c: $t_R = 16.7$ min (95 %)

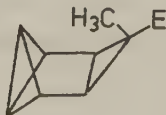
Versuch der katalytischen Öffnung der Bicyclo(1.1.0)butan-
einheit bei $\underline{84b}$ und $\underline{84c}$ mit Silbertetrafluoroborat (AgBF_4)
oder Silberperchlorat (AgClO_4) ⁶⁸⁾

Eine Mikrospatelspitze AgBF_4 oder AgBF_4 oder AgClO_4 wird im Argongegenstrom zu den entsprechenden $^1\text{H-NMR}$ -Lösungen (C_6D_6 oder CDCl_3) gegeben. Die $^1\text{H-NMR}$ -Röhrchen werden bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß aufbewahrt.

Analyse: $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch, 60 MHz

Es konnten keine Veränderungen der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der jeweiligen Lösungen festgestellt werden.

7-endo-Methyltetracyclo(4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5})heptan-7-carbon-
säuremethylester $\underline{12b}$



0.5 g (0.0025 mol) 9-endo-Methyl-7,8-diazatetracyclo-(4.4.0.0^{2,4}.0^{3,5})nona-7-en-9-carbonsäuremethylester $\underline{84b}$ werden in 25 ml Diethylether gelöst und in einer Pyrexapparatur unter Argon mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (HPK 125, Philips) bestrahlt. Nach vollendeter Umsetzung wird der Ether im Wasserstrahlvakuum entfernt. Der verbleibende Rückstand wird im Wasserbad bei 50°C und 10⁻³ Torr als farblose Flüssigkeit destilliert.

Ausbeute an 12b: 0.15 g (36 % d. Th.)

GC-Analyse: Säule 4, 120°C

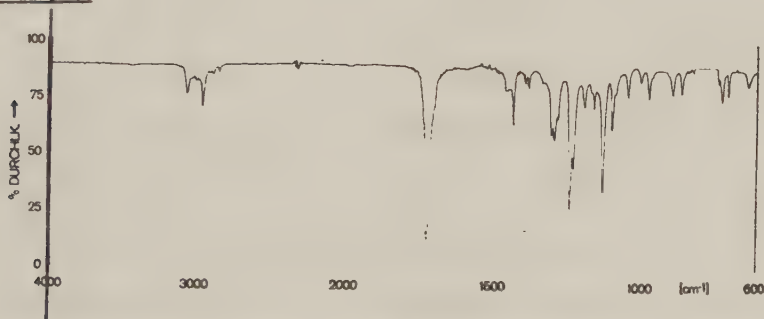
12b: t_R = 25.2 min, Reinheit: 95 %

1H -NMR: (80 MHz, $CDCl_3$, TMS)

δ (ppm)	= 1.54 (s, 7- CH_3)	(3.0)
	1.84 (m, 1-H, 6-H)	(2.0)
	2.03 (m, 2-H, 5-H)	(2.0)
(Abb.13)	2.10 (m, 4-H)	(0.9)
	2.70 (d, breit, 3-H, $J_{3,4} = 8.2$ Hz)	(1.1)
	3.59 (s, 7- CO_2CH_3)	(3.0)

IR (CCl_4) (Abb. 36): 3060, 2954 cm^{-1} (C-H), 1728 cm^{-1} (C=O),
1242, 1130 cm^{-1} (C-O)

Abb. 36:

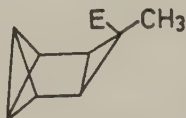


MS (70 eV): m/e = 164 (3.8 %, M^+), 149 (3.5 %, $M^+ - CH_3$),
(Gemisch) 132 (34.9 %, $M^+ - CH_3OH$), 105 (100 %, $M^+ - CO_2CH_3$), 104 (48 %), 103 (44.6 %),
12b, 12c 77 (39.6 %)

Analyse: (Gemisch 12b, 12c)

$C_{10}H_{12}O_2$: Ber. 164.0834, Gef. 164.0870 (MS)

7-exo-Methyltetracyclo(4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5})heptan-7-carbon-
säuremethylester 12c



Die Photolyse von 12c wird analog der Vorschrift für die Darstellung von 12b durchgeführt.

Einwaage: 0.5 g (0.0025 mol) 84c in 25 ml Ether.

Ausbeute an 12c: 0.2 g (49 % d. Th.)

GC-Analyse: Säule 4, 120°C

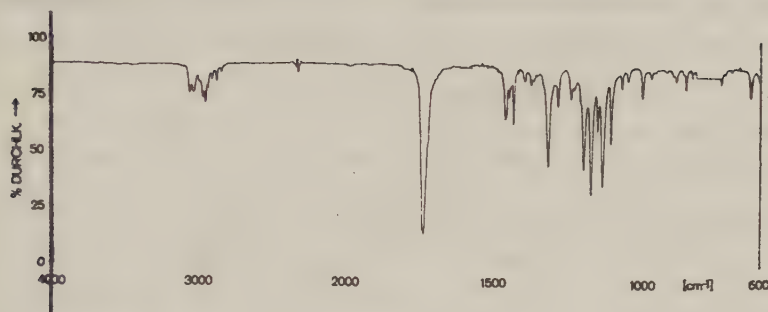
12c: t_R = 16.7 min, Reinheit: 95 %

¹H-NMR: (80 MHz, CDCl₃, TMS

(Abb. 13)	δ (ppm) = 1.13 (s, 7-CH ₃)	(3.0)
	1.35 (m, 1-H, 6-H)	(2.8)
	1.63 (dt, 4-H, $J_{3,4} = 8.8$ Hz)	(1.2)
	2.21 (m, 2-H, 5-H)	(2.0)
	2.48 (d, breit, 3-H, $J_{3,4} = 8.8$ Hz)	(0.9)
	3.73 (s, 7-CO ₂ CH ₃)	(3.0)

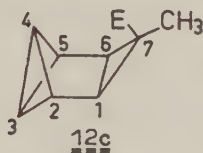
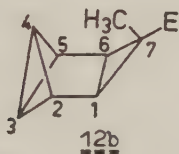
IR (CCl₄) (Abb. 37): 3060, 3030, 2970, 2955, 2940 cm⁻¹ (C-H),
 1737 cm⁻¹ (C=O), 1198, 1172, 1132, 1103
 cm⁻¹ (C-O)

Abb. 37:



MS und Analyse siehe spektroskopische Daten von 12b.

¹H-NMR-Shift-Versuche mit Eu(fod)₃-d₂₇^{a)}: 12b, 12c



Die in den Tabellen 16a und b aufgeführten induzierten paramagnetischen Verschiebungen Δ_1 sind eine Funktion des räumlichen Abstandes und Winkels zwischen dem an der Estergruppe koordinativ gebundenen Europium und den beobachteten Wasserstoffen. Dies bedeutet, daß Δ_1 mit wachsendem Abstand des betreffenden Wasserstoffes von der Position des Europiumions abnimmt. Die induzierten paramagnetischen Verschiebungen Δ_1 in Tab. 16a,b sind jeweils bezogen in % auf die induzierte Verschiebung der Methylesterprotonen als inneren Standard (100 %).

Tabelle 16a: Induzierte paramagnetische Verschiebungen bei verschiedenen $\text{Eu}(\text{fod})_3\text{-d}_{27}^{\text{a)}$ -Konzentrationen bei 12b (80 MHz, CDCl_3)

Wasserstoffe	(ppm)	$\text{Eu}(\text{fod})_3^{\text{a)}$ (ppm)	Δ_i	
			ppm	%
a)				
7-CH ₃	1.54	2.12	0.58	67
7-CO ₂ CH ₃	3.59	4.45	0.86	100
1-H, 6-H	1.84	2.66	0.82	95
2-H, 5-H	2.03	2.20	0.17	20
4-H	2.16	2.34	0.24	28
3-H	2.70	2.77	0.07	8
b)				
7-CH ₃	1.54	3.42	1.88	65
7-CO ₂ CH ₃	3.59	6.48	2.89	100
1-H, 6-H	1.84	4.56	2.72	94
2-H, 5-H	2.03	2.55	0.52	18
4-H	2.16	2.70	0.60	21
3-H	2.70	2.90	0.20	7
c)				
7-CH ₃	1.54	4.25	2.71	65
7-CO ₂ CH ₃	3.59	7.74	4.15	100
1-H, 6-H	1.84	5.77	3.93	95
2-H, 5-H	2.03	2.76	0.73	18
4-H	2.16	2.95	0.79	19
3-H	2.70	2.95	0.25	6

Tabelle 16b: Induzierte paramagnetische Verschiebungen bei verschiedenen $\text{Eu}(\text{fod})_3\text{-d}_{27}^{\text{a)}$ -Konzentrationen bei 12c (80 MHz, CDCl_3)

Wasserstoffe	(ppm)	$\text{Eu}(\text{fod})_3$ (ppm)	Δ_i	
			ppm	%
7- CH_3	1.13	1.57	0.44	68
7- CO_2CH_3	3.73	4.38	0.65	100
1-H, 6-H	1.35	1.73	0.38	58
2-H, 5-H	2.21	2.55	0.34	52
4-H	1.63	2.16	0.53	82
3-H	2.48	2.64	0.16	25
7- CH_3	1.13	1.94	0.81	68
7- CO_2CH_3	3.73	4.92	1.19	100
1-H, 6-H	1.35	2.04	0.69	58
2-H, 5-H	2.21	2.77	0.56	47
4-H	1.63	2.60	0.97	82
3-H	2.48	2.77	0.29	24

a) $\text{Eu}(\text{fod})_3\text{-d}_{27}(\text{C}_{30}\text{H}_3\text{D}_{27}\text{EuF}_{21}\text{O}_6) = \text{Tris}(2,2\text{-bis}(\text{trideutero-methyl})\text{-}1,1,1\text{-trideutero-}6,6,7,7,8,8,8\text{-heptafluorooctan-dionato-(3,5)})\text{europium(III)}$

Katalytische Umsetzung von 12b, 12c mit Silbertetrafluoroborat (AgBF_4) in Deuteriochloroform (68)

Eine Mikrospatelspitze AgBF_4 wird im Argongegenstrom zu der jeweiligen ^1H -NMR-Lösung von 12b, 12c in CDCl_3 gegeben. Das ^1H -NMR-Röhrchen wird bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß

aufbewahrt. Als einziges Produkt wird 7-Methylcyclohepta-1,3,5-trien-7-carbonsäuremethylester 29b⁶⁰⁾ ¹H-NMR-spektroskopisch und gaschromatographisch identifiziert.

¹H-NMR: (60 MHz, CDCl₃)

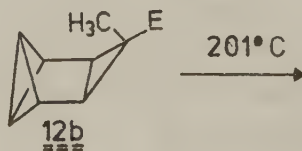
Innerhalb einer halben Stunde sind die Signale der Ester 12b bzw. 12c verschwunden und es treten die typischen Signale von 7-Methylcyclohepta-1,3,5-trien-7-carbonsäuremethylester 29b⁶⁰⁾ auf.

GC-Analyse: Säule 4, 120°C

29b: t_R = 20.5 min

Die Retentionszeit von 29b wird mit einer unabhängigen authentischen Probe an 29b verglichen.

Thermolyse von 7-endo-Methyl in Tetramethylethyldiamin (TMEDA)



Es wird eine 1 % Lösung an 12b in TMEDA, mit Deuterobenzol als interner Standard, hergestellt. Jeweils 20 µl dieser Stammlösung werden in Schmelzpunktröhrchen nach dem in Kapitel 4. (Seite 143) beschriebenen Verfahren bei 201°C thermolysiert. Die einzelnen Thermolyseproben werden gaschromatographisch analysiert (Tabelle 18a).

GC-Analyse: Säule 4, 120°C

12b: t_R = 25.2 min; 29b: t_R = 20.5 min

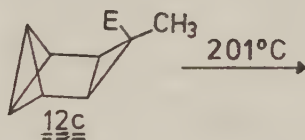
79b: t_R = 14.4 min; 87, 88: t_R = 19 und 19.3 min

C_6D_6 : t_R = 5.4 min

Tabelle 18a: Zeitabhängige relative Produktverteilung in der
Thermolyse von 12b in TMEDA bei 201°C

t (h)	<u>12b</u> (%)	<u>29b</u> (%)	<u>79b</u> (%)	<u>84</u> + <u>88</u> (%)
0	94.0	1.1	-	-
1	12.3	49.3	21.7	16.7
2	1.8	56.2	20.7	21.3
3	0.4	57.0	16.9	25.7

Thermolyse von 7-exo-Methyl in Tetramethylethyldiamin (TMEDA)



Es wird eine 1 % Lösung an 12c in TMEDA, mit Deuterobenzol als interner Standard, hergestellt. Jeweils 20 μ l dieser Stammlösung werden in Schmelzpunktröhrchen nach dem in Kapitel 4. (Seite 143) beschriebenen Verfahren bei 201°C thermolysiert. Die einzelnen Thermolyseproben werden gaschromatographisch analysiert (Tabelle 18b).

GC-Analyse: Säule 4, 120°C

12c: t_R = 16.7 min; 29b: t_R = 20.5 min

79c: t_R = 13.0 min; 87, 88: t_R = 19 und 19.3 min

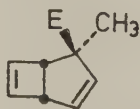
2: t_R = 14.3 und 14.5 min; C₆D₆: t_R = 5.4 min

Tabelle 18b: Zeitabhängige relative Produktverteilung in der
Thermolyse von 12c in TMEDA bei 201°C

t (h)	<u>12c</u> (%)	<u>29b</u> (%)	<u>79c</u> (%)	<u>87</u> + <u>88</u> (%)	(%) ^{a)}
0	92.6	0.4	-	-	-
1	42.0	22.4	16.8	14.7	4.1
2	19.5	34.3	22.9	19.6	3.6
3	10.2	41.1	25.1	20.0	3.5

a) nicht identifizierte Substanzen

2-exo-Methylbicyclo(3.2.0)hepta-3,6-dien-2-carbonsäure-
methylester 79b



50 mg (0.305 mmol) 12b in 500 μ l Tetramethylethyldiamin werden in eine Glasampulle gegeben. Diese wird dann im Ölpumpenvakuum (10^{-3} Torr) abgeschmolzen, in einen Autoklaven gegeben und 2 h bei 200°C thermolysiert. Die Thermolysemischung wird schließlich gaschromatographisch aufgetrennt (Umsatz 88 %).

Ausbeute an 79b: 8 mg (16 % d. Th.)

GC-Analyse (der Thermolysemischung): Säule 4, 120°C

79b: t_R = 14.4 min (30 %)

29b: t_R = 20.5 min (55 %)

87,88: t_R = 19 und 19.3 min (15 %)

GC-Trennung: Säule 8, 120°C

75 ml/min Helium, 50 μ l Einspritzung

79b: t_R = 23 min; 29b: t_R = 36 min

87,88: t_R = 33 min

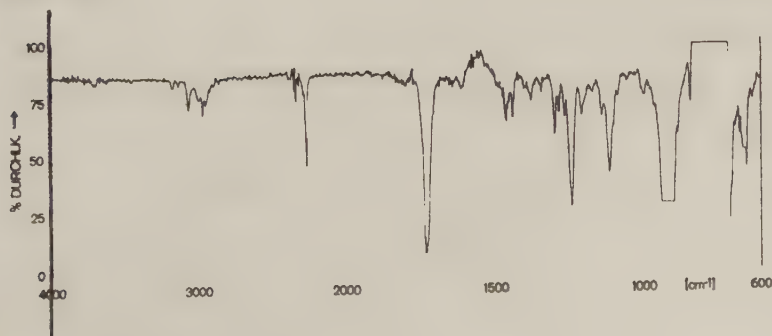
GC-Reinheit von 79b nach der Trennung: > 98 %

$^1\text{H-NMR}$: (80 MHz, CDCl_3)

δ (ppm) =	1.36	(s, 2- CH_3)	(3.0)
	3.70	(s, 2- CO_2CH_3)	(3.0)
	3.81	(m, 1-H, 5-H)	(2.1)
(Abb. 16)	5.51	(d, breit, 3-H, $J_{3,4} = 6$ Hz)	(1.0)
	5.96	(dd, 4-H, $J_{3,4} = 6$ Hz, $J = 2$ Hz)	(1.1)
	6.10	(m, 7-H, $J_{6,7} = 3$ Hz)	(0.9)
	6.45	(dd, 6-H, $J_{6,7} = 3$ Hz)	(0.9)

IR (CDCl_3) (Abb. 38): 3058 cm^{-1} (=C-H), 2993, 2960, 2960,
2940 cm^{-1} (-C-H), 1728 cm^{-1} (C=O),
1238, 1108 cm^{-1} (C-O)

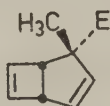
Abb. 38:



MS (70 eV, GC-MS-Kopplung): kein M^+ -Peak, $m/e = 149$

(1 %, $M^+ - CH_3$), 132 (24 %, $M^+ - CH_2OH$), 105 (63 %, $M^+ - CO_2CH_3$), 27 (100 %)

2-endo-Methylbicyclo(3.2.0)hepta-3,6-dien-2-carbonsäure-
methylester 79c



Die Darstellung von 79c erfolgt analog der Darstellung von 79b.

Einwaage: 50 mg (0.305 mmol) 12c

Thermolyse: 200°C; 3 h (Umsatz ~80 %)

Ausbeute an 79c: 12 mg (24 % d. Th.)

GC-Analyse (Thermolysemischung): Säule 4, 120°C

79c: $t_R = 13.0$ min (33 %)

29b: $t_R = 20.5$ min (44 %)

87,88: $t_R = 19$ und 19.3 min (23 %)

GC-Trennung: Säule 8, 120°C

75 ml/min Helium, 50 µl Einspritzung

79c: $t_R = 21$ min; 29b: $t_R = 36$ min

87,88: $t_R = 33$ min

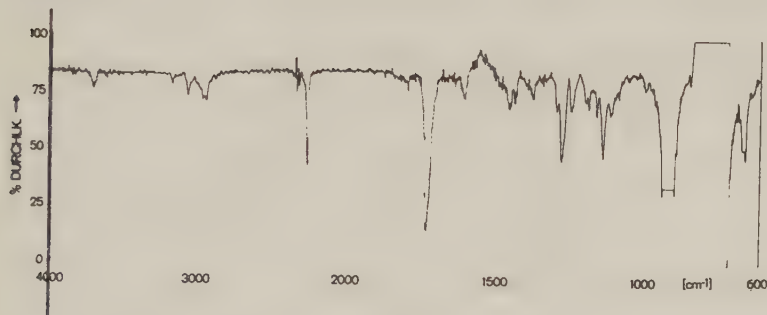
GC-Reinheit von 79c nach der Trennung: > 98 %

$^1\text{H-NMR}$: (80 MHz, CDCl_3)

δ (ppm)	= 1.31 (s, 2- CH_3)	(3.0)
	3.24 (m, 1-H)	(1.0)
	3.70 (s, 2- CO_2CH_3)	(2.8)
	3.71 (m, 5-H)	(1.1)
	5.71 (d, breit, 3-H, $J = 5.7$ Hz)	(1.0)
	5.94 (m, 4-H, 7-H, $J = 2.8$ Hz,	(2.1)
	$J = 2.2$ Hz)	:
	6.49 (dd, 6-H, $J = 2.8$ Hz)	(1H)

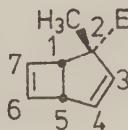
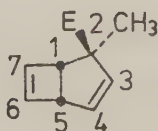
IR (CDCl_3 (Abb. 39): 3058 cm^{-1} ($=\text{C-H}$), $2980, 2930\text{ cm}^{-1}$ ($-\text{C-H}$),
 $1730, 1732\text{ cm}^{-1}$ (C=O), $1275, 1133\text{ cm}^{-1}$ (C-O)

Abb. 39:



MS (70 eV, GC-MS-Kopplung): siehe MS von 79b

$^1\text{H-NMR}$ -Shift-Versuche mit $\text{Eu}(\text{fod})_3\text{-d}_{27}$ ^{a)}: 79b, 79c



Die in den Tabellen 17a und 17b aufgeführten induzierten paramagnetischen Verschiebungen Δ_i sind eine Funktion des räumlichen Abstandes und Winkels zwischen dem an der Estergruppe koordinativ gebundenen Europium und den beobachteten Wasserstoffen. Dies bedeutet, daß Δ_i mit wachsendem Abstand des betreffenden Wasserstoffes von der Position des Europiumions abnimmt. Die induzierten paramagnetischen Verschiebungen Δ_i in Tabelle 17a und 17b sind jeweils bezogen in % auf die induzierte Verschiebung der Methylesterprotonen als inneren Standard (100 %).

Tabelle 17a: Induzierte paramagnetische Verschiebungen bei verschiedenen $\text{Eu}(\text{fod})_3^{\text{a)}$ -d₂₇ Konzentrationen bei 79b (80 MHz, CDCl_3)

Wasserstoffe	(ppm)	$\text{Eu}(\text{fod})_3^{\text{a)}$ (ppm)	Δ_i	
			(ppm)	%
2-CH ₃	1.35	2.51	1.16	75
2-CO ₂ CH ₃	3.70	5.25	1.55	100
1-H	3.81	5.47	1.66	107
5-H	3.81	4.20	0.39	25
3-H	5.51	6.66	1.15	74
4-H	5.96	6.42	0.46	30
7-H	6.10	6.42	0.32	21
6-H	6.45	6.66	0.21	14
2-CH ₃	1.35	3.53	2.18	75
2-CO ₂ CH ₃	3.70	6.62	2.92	100
1-H	3.81	6.86	3.05	104
5-H	3.81	4.60	0.79	27
3-H	5.51	7.69	2.18	75

Wasserstoffe	(ppm)	Eu(fod) ₃ ^{a)} (ppm)	Δi	
			(ppm)	%
4-H	5.96	6.86	0.90	31
7-H	6.10	6.86	0.76	26
6-H	6.45	6.86	0.41	14
2-CH ₃	1.35	4.21	2.86	75
2-CO ₂ CH ₃	3.70	7.53	3.83	100
1-H	3.81	7.84	4.03	105
5-H	3.81	4.84	1.03	27
3-H	5.51	8.36	2.85	74
4-H	5.96	7.04	1.08	28
7-H	6.10	7.04	0.94	25
6-H	6.45	7.04	0.59	15

Tabelle 17b: Induzierte paramagnetische Verschiebungen bei verschiedenen Eu(fod)₃-d₂₇^{a)} Konzentrationen bei 29°C (80 MHz, CDCl₃)

Wasserstoffe	(ppm)	Eu(fod) ₃ ^{a)} (ppm)	Δi	
			(ppm)	%
2-CH ₃	1.31	2.67	1.36	75
2-CO ₂ CH ₃	3.70	5.51	1.81	100
1-H	3.24	4.33	1.09	60
5-H	3.71	4.53	0.82	45
3-H	5.71	7.16	1.45	80
4-H	5.94	6.51	0.57	31
7-H	5.94	7.35	1.41	78
6-H	6.49	6.97	0.48	27

Wasserstoffe	(ppm)	Eu(fod) ₃ ^{a)} (ppm)	Δ i	
			(ppm)	%
2-CH ₃	1.31	3.75	2.44	75
2-CO ₃ CH ₃	3.70	6.96	3.26	100
1-H	3.24	5.58	2.34	72
5-H	3.71	4.83	1.12	34
3-H	5.71	8.34	2.63	81
4-H	5.94	6.96	1.02	31
7-H	5.94	8.47	2.53	78
6-H	6.49	7.36	0.87	27
2-CH ₃	1.31	4.67	3.36	75
2-CO ₂ CH ₃	3.70	8.20	4.50	100
1-H	3.24	6.45	3.21	71
5-H	3.71	5.23	1.52	34
3-H	5.71	9.35	3.64	81
4-H	5.94	7.34	1.40	31
7-H	5.94	9.35	3.41	76
6-H	6.49	7.67	1.18	26

a) Eu(fod)₃-d₂₇ (C₃₀H₃D₂₇EuF₂₁O₆) ≙ Tris(2,2- bis (trideutero-methyl)-1,1,1-trideutero-6,6,7,7,8,8,8-heptafluorooctandionato-(3,5))europium (III).

Thermolyse von 2-exo und 2-endo-Methylbicyclo(3.2.0)hepta-3,6-dien-2-carbonsäuremethylester 79b, 79c

Die Thermolysen von 79b bzw. 79c werden in Schmelzpunktröhrchen nach dem in Kapitel 4.(Seite 143)beschriebenen Verfahren bei

201°C durchgeführt. Die einzelnen Thermolyseproben werden gaschromatographisch analysiert (Tabelle 19).

GC-Analyse: Säule 4, 120°C

79b: t_R = 14.4 min; 79c: t_R = 13.0 min

29b: t_R = 20.5 min; 87: t_R = 19.1 min

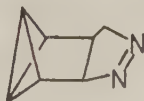
? : t_R = 22 min

Tabelle 19: Zeitabhängige relative Produktverteilung bei der Thermolyse von Bicyclus 79b und 79c bei 201°C in Deuteriochloroform

t (h)	<u>79b</u> (%)	<u>79c</u> (%)	<u>29b</u> (%)	<u>87</u> (%)	a) (%)
0	100	-	-	-	-
1	83.3	1.3	14.9	0.2	0.4
2.5	59.9	2.6	34.0	1.1	2.5
5.0	35.7	3.0	52.6	3.8	4.9
0	-	100	-	-	-
1	1.4	85.1	13.0	-	0.4
2.5	4.4	64.8	28.0	0.9	2.0
5.0	3.4	45.4	44.3	2.9	4.0

a) nicht identifiziertes Nebenprodukt in Prozent.

7,8-Diazatetracyclo(4.4.0.0^{2,4}.0^{3,5})nona-7-en 84a 62)



1.9 g (0.024 mol) Benzvalen 81 in 250 ml Diethylether wird in einem 500 ml Kolben unter Argon mit 100 ml 0.1 m etherischer Diazomethanlösung ⁶⁹⁾ versetzt und dicht verschlossen bei 25°C in einem dunklen Abzug gestellt. Nach einem Tag gibt man erneut 100 ml 0.1 m etherischer Diazomethanlösung hinzu. Nach insgesamt drei Tagen wird der Ether am Rotationsverdampfer entfernt und das verbleibende Produkt 84a bei 60°C Badtemperatur und 10^{-1} Torr als leicht gelbe Flüssigkeit destilliert. Ausbeute: 2.2 g (76 % d. Th.)

Die spektroskopischen Daten entsprechen denen der Literatur ⁶²⁾

Thermolyse von 84a

A. Thermolyse in der Gasphase

Die Thermolyse wird analog dem bei der Thermolyse von 84b im Strömungssystem (Seite 209) beschriebenen Verfahren bei 400°C in Deuterobenzol durchgeführt. Die Quarzstücke im Thermolyserohr sind vorher mit Cyclopentadien bei hohen Temperaturen desaktiviert worden. Die Thermolyselösung wird ¹H-NMR-spektroskopisch analysiert.

Analyse:

Es wird Toluol und Cycloheptatrien 29a im Verhältnis 4:1 ¹H-NMR-spektroskopisch (60 MHz) identifiziert.

B. Thermolyse in Lösung (C₆D₆ oder TMEDA)

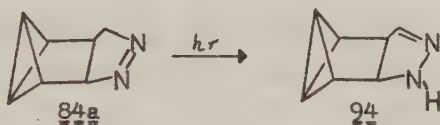
Verfahren wird analog der Beschreibung der Lösungsthermolyse von 84b, 84c (Seite 210). Als Lösungsmittel von 84a werden

Deuterobenzol oder Tetramethylethyldiamin (TMEDA) benutzt. Die Thermolyselösungen werden ^1H -NMR-spektroskopisch analysiert.

Analyse:

In Deuterobenzol und in TMEDA Ausbildung des Δ^2 -Pyrazolins von 7,8-Diazatetracyclo(4.40.0^{2,4}.0^{3,5})nona-7-en 84a (^1H -NMR-spektroskopisch, 60. MHz).

Photolyse von 84a

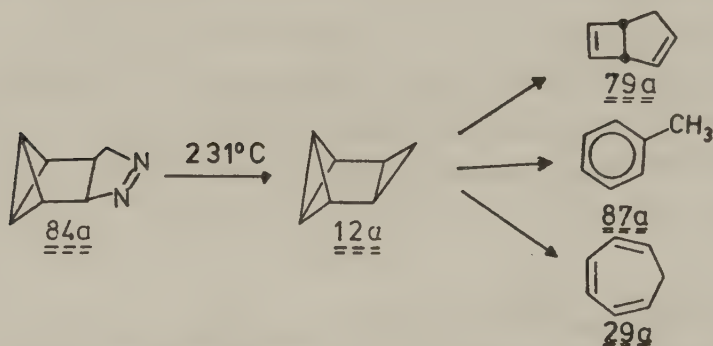


Eine Lösung von 84a in Deuteriochloroform wird in einem ^1H -NMR-Röhrchen mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (HPK 125, Philips) bestrahlt. Als Belichtungsapparatur dient ein Pyrex-Schacht. Nach vollendeter Umsetzung erfolgt Destillation der NMR-Lösung bei 30°C Badtemperatur und 10⁻³ Torr.

^1H -NMR von 94: (60 MHz, CDCl_3 , TMS)

$\delta(\text{ppm})$	=	1.96	(m, 3-H, 4-H)	(2)
		2.26	(m, 2-H, 5-H)	(2)
		3.34	(d, 1-H, $J_{1,6} = 9 \text{ Hz}$)	(1)
		3.96	(d, breit, 6-H, $J_{1,6} = 9 \text{ Hz}$)	(1)
		4.48	(s, breit, 9-H)	(1)
		6.52	(s, breit, 7-H)	(1)

Kinetik von 7,8-Diazatetracyclo(4.4.0.0^{2,4}.0^{3,5})nona-7-en 84a
in der stationären Gasphase



Es wird eine Stammlösung von 30 μ l 84a und 25 μ l Triethylamin in 600 μ l Pentan mit p-Xylol als interner Standard hergestellt. Es werden von dieser Stammlösung a) 200 μ l + 5 ml Pentan (70 Torr), b) 200 μ l (2.6 Torr) bei 231°C in den 20 l Thermolysekolben transferiert. Nach verschiedenen Zeitintervallen wird eine Probe entnommen und gaschromatographisch analysiert.

GC-Analyse: Säule 2, 50°C

12a: t_R = 3.1 min; 79a: t_R = 2.4 min

87a: t_R = 3.5 min; 29a: t_R = 3.85 min

Xylol: t_R = 5.9 min

Tabelle 20a: Zeitlicher Verlauf der Thermolyse von 84a
in der Gasphase bei 231°C und 70 Torr

t (s)	<u>12a</u> (%)	<u>79a</u> (%)	<u>29a</u> (%)	<u>87a</u> (%)	P.A. rel. zu ^{a)} <u>Xylol</u> (%)	<u>84a</u> (%)
100	0.71	-	0.13	-	0.83	99.17
600	3.95	0.15	1.11	0.3	5.50	94.50
1100	6.29	0.64	2.65	0.47	10.05	89.95
2100	9.01	1.10	7.08	0.82	18.02	81.98
3050	10.10	1.41	12.32	1.16	24.98	75.02
4000	10.33	1.66	17.95	1.51	31.46	68.54
66600	0.09	1.70	90.67	7.54	100	

a) Die gegen p-Xylol als internen Standard ermittelte prozentuale Produktverteilung ist bezogen auf eine quantitative Abreaktion von 84a bei 66600 s zu den aufgeführten Produkten

$$C_0 = 99.92, \quad r^2 = 0.999932$$

$$k = 8.993 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} \text{ bei } p = 70 \text{ Torr}$$

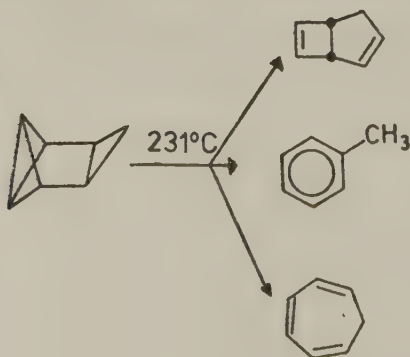
Aus der relativen zeitabhängigen prozentualen Abnahme von 84a wird die spezifische Geschwindigkeitskonstante mit dem einfachen kinetischen Ansatz für eine irreversible Reaktion erster Ordnung nach der "least-square-Methode" ermittelt.

Tabelle 20b: Zeitlicher Verlauf der Thermolyse von 84a
in der stationären Gasphase bei 231°C und
2.6 Torr

t (s)	<u>12a</u> (%)	<u>79a</u> (%)	<u>29a</u> (%)	<u>87a</u> (%)	P.A. rel. zu ^{a)} Xylol (%)	<u>84a</u> (%)
100	0.33	-	0.45	0.05	0.83	99.17
600	1.76	0.09	2.50	0.52	4.89	95.11
1400	3.40	0.16	5.67	1.71	10.95	89.05
2300	4.49	0.23	9.22	3.46	17.40	82.6
5000	5.14	0.37	18.45	9.25	33.25	66.75
7000	4.76	0.50	24.46	13.57	42.79	57.21
155000	2.40	-	40.38	25.55	68.34	31.66

a) siehe Legende zu Tabelle 20a

Kinetik von 12a in der stationären Gasphase bei
verschiedenen Drücken



Es wird eine Stammlösung von $30\text{ }\mu\text{l}$ $\underline{12a}$ und $25\text{ }\mu\text{l}$ Triethylamin in $600\text{ }\mu\text{l}$ Pentan hergestellt. Von dieser Stammlösung werden a) $200\text{ }\mu\text{l}$ + 5 ml Pentan (70 Torr), b) $200\text{ }\mu\text{l}$ (2.6 Torr) und c) $50\text{ }\mu\text{l}$ (0.7 Torr) bei 231°C in den Thermolysekolben ⁶⁵⁾ transferiert. Nach verschiedenen Zeitintervallen wird eine Probe entnommen und gaschromatographisch analysiert. Aus der zeitabhängigen Konzentrationsabnahme von $\underline{12a}$ wird die spezifische Geschwindigkeitskonstante mit dem einfachen kinetischen Ansatz für eine irreversible Reaktion erster Ordnung nach der "least-square-Methode" ermittelt.

GC-Analyse: Säule $\underline{2}$, 50°C

$\underline{12a}$: $t_R = 3.1\text{ min}$; $\underline{79a}$: $t_R = 2.4\text{ min}$

$\underline{87a}$: $t_R = 3.5\text{ min}$; $\underline{29a}$: $t_R = 3.85\text{ min}$

Tabelle 21: Zeitlicher Verlauf der Thermolyse von $\underline{12a}$ in der Gasphase bei 231°C und 70 Torr

t (s)	$\underline{12a}$ (%)	$\underline{79a}$ (%)	$\underline{87a}$ (%)	$\underline{29a}$ (%)
50	64.94	3.12	1.16	30.78
600	52.36	6.65	1.79	39.20
1200	36.72	7.86	1.92	53.49
2200	20.34	7.04	2.09	70.53
3100	12.79	5.68	2.19	79.34

$$r^2 = 0.9974$$

$$C_0 = 69.51\%$$

$$k = 5.471 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ bei } p = 70 \text{ Torr}$$

Tabelle 21: Zeitlicher Verlauf der Thermolyse von 12a in
der Gasphase bei 231°C und 4 Torr

t (s)	<u>12a</u> (%)	<u>79a</u> (%)	<u>87a</u> (%)	<u>29a</u> (%)
50	86.61	3.1	1.08	9.21
350	73.72	3.41	2.83	20.04
800	57.26	3.44	5.01	34.29
1200	45.81	3.5	6.54	44.16
2400	23.37	3.23	9.57	63.83

$$r^2 = 0.999975$$

$$C_o = 89.40 \%$$

$$k = 5.584 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ bei } p = 4 \text{ Torr}$$

Tabelle 21: Zeitlicher Verlauf der Thermolyse von 12a in
der Gasphase bei 231°C und 0.7 Torr

t (s)	<u>12a</u> (%)	<u>79a</u> (%)	<u>87a</u> (%)	<u>29a</u> (%)
100	42.88	1.775	1.64	53.71
500	27.58	-	7.13	65.29
2100	5.3	-	18.42	76.29
7000	-	-	22.2	77.8
9500	-	-	22.57	77.43

$$r^2 = 0.988$$

$$C_o = 45.94 \%$$

$$k = 1.025 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ bei } p = 0.7 \text{ Torr}$$

Kinetik von $\underline{\underline{79a}}$ in der stationären Gasphase bei 2.6 Torr



50 μ l werden in 1000 μ l Pentan gelöst. Von dieser Stammlösung werden 200 μ l (2.6 Torr) bei 230.9°C in den Thermolysekolben 65) transferiert. Nach verschiedenen Zeitintervallen wird eine Probe entnommen und gaschromatographisch analysiert.

GC-Analyse: Säule 2, 50°C

$\underline{\underline{79a}}$: $t_R = 2.4$ min; $\underline{\underline{29a}}$: $t_R = 3.85$ min

Tabelle : Zeitlicher Verlauf der Thermolyse von $\underline{\underline{79a}}$ in der Gasphase bei 230.9°C und 2.6 Torr

t (s)	$\underline{\underline{79a}}$ (%)	$\underline{\underline{29a}}$ (%)
100	90.07	9.93
400	65.21	34.79
900	38.20	61.80
1300	24.98	75.02
1900	13.08	86.92
2300	8.72	91.28
3000	4.15	95.85

$$r^2 = 0.999959 \quad C_0 = 99.54 \%$$

$$k = 1.0611 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Versuche der katalytischen Öffnung der Bicyclobutaneinheit
bei 84a

A. mit Silbertetrafluoroborat (AgBF_4) bzw. Silberperchlorat
(AgClO_4)

Eine Mikrospatelspitze AgBF_4 bzw. AgClO_4 wird im Argongegenstrom zu der entsprechenden $^1\text{H-NMR}$ -Lösung von 84a in Deuteriochloroform oder Deuterobenzol gegeben. Die $^1\text{H-NMR}$ -Röhrchen werden bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß aufbewahrt. Die Proben werden $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch analysiert.

Analyse:

Bei Raumtemperatur keine Reaktion. Bei Erwärmung der $^1\text{H-NMR}$ -Lösungen auf 80°C (Badtemp.) Bildung des Δ^2 -Pyrazolins von 84a (siehe Photolyse von 84a) $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch zu erkennen.

B. mit Silberwolle im Thermolyserohr

Die Apparatur besteht aus einem 20 cm langen, mit Silberwolle gefüllten senkrecht stehenden Quarzrohr, das durch einen Röhrenofen auf 400°C erwärmt wird. Am unteren Ende des Rohres befindet sich ein mit CO_2 /Aceton gekühlter Auffangkolben. Über eine Luftbrücke wird 84a bei 400°C und 10^{-3} Torr durch das Thermolyserohr destilliert. Die ausgefrorenen Proben werden $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch analysiert.

Analyse:

Bildung von Toluol $\geq 400^\circ\text{C}$

C. mit Bortrifluorid-Methyletherat ($\text{BF}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{O}$)

Es wird zu einer Lösung von 84a in Deuteriochloroform $\text{BF}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{O}$ zugetroffen. Es entsteht eine rötliche Färbung der Lösung. Mit der Zeit setzt sich ein rötlich violetter Feststoff ab.

Analyse des Feststoffs:

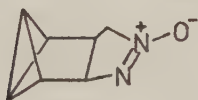
Keine Identifizierung ^1H -spektroskopisch möglich.

D. mit Eutektikum⁷⁰⁾

Ein Eutektikum aus Silbernitrat, Kaliumnitrat und Silberchlorid wird analog der Literaturvorschrift ⁷⁰⁾ gemischt und auf die entsprechende Lösungstemperatur gebracht. Bei Zugabe von 84a zu dem Eutektikagemisch ereignete sich eine Explosion unter Flammenerscheinung, die eine Analyse des Rückstandes unmöglich machte.

7,7-Diazatetracyclo(4.4.0.0^{2,4}.0^{3,5})nona-7-en-7(8)-N-Oxid

92a, 92b



Zu einer gerührten, auf 0°C gekühlten Lösung von 980 mg (70 % = 4.0 mmol) m-Chlorperbenzoesäure in 20 ml trockenem (P_2O_5) Chloroform tropft man 360 mg (3 mmol) 7,8-Diazatetracyclo(4.4.0.0^{2,4}.0^{3,5})nona-7-en 84a in 15 ml trockenem (P_2O_5)

Chloroform zu. Nach der Zugabe wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann gibt man 8.5 g zerkleinertes Kaliumcarbonat zu und rührt 16 h (über Nacht) bei Raumtemperatur nach. Der entstandene Brei wird abgenutscht und das Chloroform am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhält als Rohprodukt eine dunkelbraune Schmiere, die über eine kurze Kieselgelsäule mit Diethylether als Laufmittel vorgereinigt wird. Die endgültige Trennung der Isomeren 95a u. 95b geschieht über eine Kieselgel-Fertigsäule B (Merck) mit Essigester als Laufmittel.

Fraktion I: weiß kristalliner Feststoff

(R_f = 0.72, Essigester) Fp = 90 - 93°C

Sublimation bei 80°C Bad/10⁻³ Torr

Fraktion II: viskose, leicht gelbbraun gefärbte Flüssigkeit

(R_f = 0.65, Essigester)

Ausbeute an 95a und 95b: 150 mg (37 % d. Th.)

Spektroskopische Daten von 95a (Fraktion I)

¹H-NMR: (90 MHz, CDCl₃, TMS)

δ (ppm) =	2.10	(m, 3-H, 4-H)	(1.9)
	2.31	(m, 2-H)	(1.0)
	2.70	(m, 1-H, 5-H)	(2.0)
	3.78-4.40	(m, 9-CH ₂)	(2.1)
	4.60	(d, breit, 6-H, $J_{1,6}$ = 7.5 Hz)	(1.0)

Doppelresonanz:

Bei Bestrahlung mit einem 2.R.F.-Feld von

- 1.) 3-H, 4-H bei δ 2.10 ppm $\rightarrow$ Wegfall einer Feinkopplung beim Multiplett δ = 3.79 - 4.40 ppm für 9-CH₂

2.) 2-H bei δ 2.31 ppm $\longrightarrow$ Wegfall einiger Feinkopplungen beim
 Multiplett δ = 3.79 - 4.40 ppm für
 9-CH₂

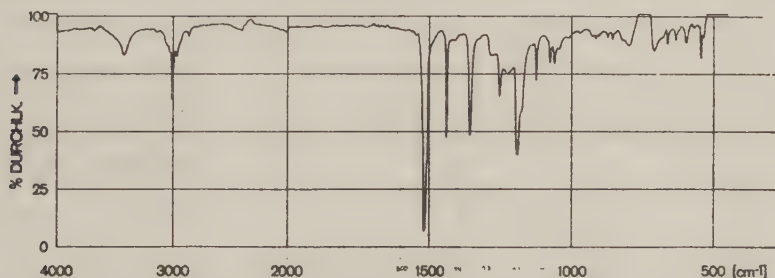
3.) 1-H, 5-H bei δ 2.70 $\longrightarrow$ leicht aufgespaltenes Quartett bei
 ppm δ = 4.17 ppm mit J = 15 Hz für 9-CH₂

¹³C-NMR: (22.6 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 0.54	(s, C-3 o. C-4)	("off-res." $\longrightarrow$ dublett)
5.10	(s, C-3 o. C-4)	("off-res." $\longrightarrow$ dublett)
37.81	(s, C-2 o. C-5)	("off-res." $\longrightarrow$ dublett)
38.45	(s, C-2 o. C-5)	("off-res." $\longrightarrow$ dublett)
39.35	(s, C-1)	("off-res." $\longrightarrow$ dublett)
70.55	(s, C-9)	("off-res." $\longrightarrow$ triplett)
78.41	(s, C-6)	("off-res." $\longrightarrow$ dublett)

IR (CCl₄) (Abb. 40): 3008, 2998, 2968 cm⁻¹ (C-H), 1518 cm⁻¹
 (-N=NO-); 1440, 1357 cm⁻¹ (-N=NO-, Streck)

Abb. 40:



MS (70 eV) (Gemisch): m/e = 136 (2 %, M⁺), 109 (20 %, M⁺ - HCN),
 91 (28 %, M⁺ - N₂O), 54 (100 %)

Analyse:

$C_7H_8N_2O$: Ber. 136.0635, Gef. 136.0613 (MS)

Spektroskopische Daten von 25b (Fraktion II)

1H -NMR: (90 MHz, $CDCl_3$, TMS)

δ (ppm): 2.1 -2.52	(m, 3-H, 4-H, 2-H)	(2.8)
2.71-2.97	(m, 1-H, 5-H)	(2.0)
3.53-4.17	(m, 9- CH_2)	(2.1)
4.64	(d, breit, 6-H, $J_{1,6} = 7.5$ Hz)	(1.0)

Doppelresonanz:

Bei Bestrahlung mit einem 2.R.F.-Feld von

- 1.) 1-H, 5-H bei $\delta = 2.83$ ppm $\longrightarrow$ leicht aufgespaltenes Quartett bei $\delta = 3.9$ ppm mit
 $J = 18$ Hz

^{13}C -NMR: (22.6 MHz, $CDCl_3$)

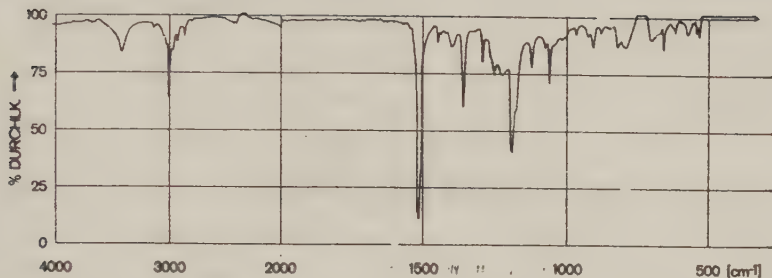
δ (ppm) = 0.67	(s, C-3 o. C-4)	("off-res." $\longrightarrow$ dublett)
10.43	(s, C-3 o. C-4)	("off-res." $\longrightarrow$ dublett)
38.29	(s, C-2 o. C-5)	("off-res." $\longrightarrow$ dublett)
39.41	(s, C-2 o. C-5)	("off-res." $\longrightarrow$ dublett)
40.57	(s, C-1)	("off-res." $\longrightarrow$ dublett)
59.57	(s, C-9)	("off-res." $\longrightarrow$ triplett)
87.05	(s, C-6)	("off-res." $\longrightarrow$ dublett)

IR (CCl_4) (Abb. 41): 3008, 2998, 2968, 2930 cm^{-1} (-C-H)

1515 cm^{-1} (-N=NO-), 1358, 1292 cm^{-1}

(-N=NO-, Streck)

Abb. 41:



MS und Analyse siehe spektroskopische Daten des
Diastereoisomeren 95a.

Thermolyse der N-Oxide 95a, 95b

Verfahren wird analog der Beschreibung der Lösungsthermolyse von 84b, 84c (Seite 210). Als Lösungsmittel von 95a u. 95b wird Tetramethylethylendiamin (TMEDA) benutzt. Die Thermolyse-
dauer beträgt 2 h bei 250°C. Die Thermolyselösung wird ¹H-NMR-
spektroskopisch und gaschromatographisch (Säule 2, 50°C) ana-
lysiert.

Analyse:

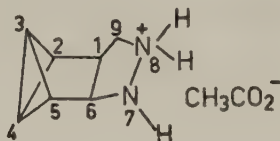
Bildung von Benzol, Cyclohepta-1,3,5-trien 99a und Toluol im
Verhältnis 7:2:1.

Versuche der katalytischen Öffnung der Bicyclobutaneinheit
in 95a und 95b

Durchführung analog der Versuche der katalytischen Öffnung der
Bicyclobutaneinheit in 84a (Seite 236). Versuche der Umlagerung
mit AgBF₄, AgClO₄ und einem Eutektikagemisch blieben ohne Erfolg.

Hydrazinacetat von 7,8-Diazatetracyclo(4.4.0.^{2,4}.0^{3,5})

nona-7-en 96



0.5 g (4.16 mmol) 7,8-Diazatetracyclo(4.4.0.^{2,4}.0^{3,5})nona-7-en 84a werden in 30 ml Methylenchlorid in einem mit KPG-Rührwerk und Tropftrichter versehenen 100 ml Dreihalskolben vorgelegt. Man gibt 8.7 g (45 mmol) Azodicarbonsäuredikaliumsalz zu und kühlt die Aufschlämmung auf 0°C herunter. Dann tropft man über zwei Stunden lang bei guter Durchmischung 5.1 g (85 mmol) Eisessig in 15 ml Methylenchlorid bei 0°C zu. Es wird bei Raumtemperatur zwei Stunden lang nachgerührt. Man filtriert den Feststoff von der Lösung ab und zieht das Methylenchlorid am Rotationsverdampfer ab. Man erhält einen öligen, gelben Rückstand der im Tiefkühlschrank fest wird. Sublimation bei 60° - 70°C (Badtemp.) und 10⁻³ Torr ergibt einen weißen kristallinen Feststoff. Zur besseren Umsetzung von 84a wiederholt man den beschriebenen Ansatz zwei- bis dreimal.

Ausbeute: 300 mg (39.6 % d. Th.)

Fp = 69 - 71°C

$^1\text{H-NMR}$: (250 MHz, CDCl_3 , TMS)

δ (ppm) = 1.92	(d m., 3-H)	(1.0)
2.02	(s, CH_3CO_2)	(3.0)
2.08	(m, 2-H, 4-H)	(2.0)
2.18	(m, 5-H)	(1.0)
2.70	(m, 1-H, 9-H, $J_{8,9} = 10 \text{ Hz}$, $J_{1,6} = 6 \text{ Hz}$)	(2.0)
2.92	(d, 9-H, $J_{9,9} = 10 \text{ Hz}$)	(1.0)
3.84	(d, 6-H, $J_{1,6} = 6 \text{ Hz}$)	(1.0)
7.91	(s, breit, 7,8-NH)	(3.0)

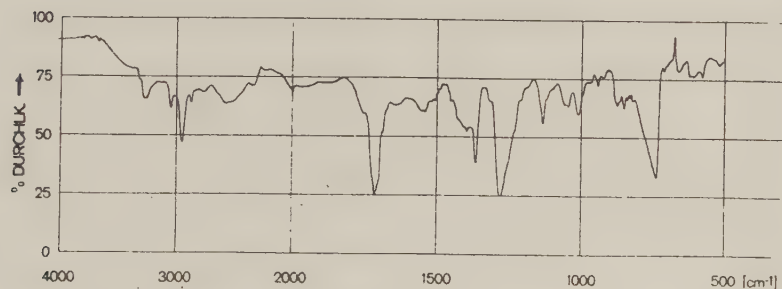
Doppelresonanz:

Bei Bestrahlung mit einem 2.R.F.-Feld von

- 1.) 1-H, 9-H bei $\delta = 2.70 \text{ ppm}$ breites Singulett bei $\delta = 3.84 \text{ ppm}$ für 6-H
- 2.) 6-H bei $\delta = 3.84 \text{ ppm}$ 6 Hz Kopplung fällt bei $\delta = 2.70 \text{ ppm}$ für 1-H weg

IR (CCl_4) Abb. 42): 3270 cm^{-1} (N-H), $3050, 2950, 2870 \text{ cm}^{-1}$ (C-H),
 1715 cm^{-1} (C=O), $1280, 1135 \text{ cm}^{-1}$ (C-O)

Abb. 42:



Masse (70 eV): kein M^+ -Peak

m/e = 122 (22 %, $M^+ - CH_3CO_2H$), 121 (18 %), 107 (10 %),
91 (41 %), 77 (33 %), 69 (68 %), 60 (50 %), 45 (73 %),
44 (100 %)

Versuche der katalytischen Öffnung der Bicyclobutaneinheit in $\underline{84a}$

Durchführung analog der Versuche der katalytischen Öffnung der Bicyclobutanheit in $\underline{84a}$ (Seite 236). Versuche der Umlagerung mit $AgBF_4$, $AgClO_4$ und einem Eutektikumgemisch blieben ohne Erfolg.

Umsetzung von $\underline{96}$ mit Kaliumcarbonat

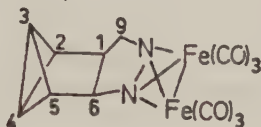
Das Hydrazinacetat $\underline{96}$ wird in Deuteriochloroform gelöst und mit Kaliumcarbonat versetzt. Die Aufschlammung wird geschüttelt und 1H -NMR-spektroskopisch analysiert. Nach einer halben Stunde sind die Signale der Essigsäure im Hydrazinacetatspektrum $\underline{96}$ verschwunden.

1H -NMR: (60 MHz, $CDCl_3$, TMS)

δ (ppm) = 1.77-2.2 (m, 2-H, 3-H, 4-H, 5-H)
2.4-3.00 (m, 1-H, 9-H, $J_{1,6} = 6$ Hz, $J_{9,9} = 9$ Hz)
3.7 (d, 1-H, $J_{1,6} = 6$ Hz)
4.17 (s, breit, 7-H, 8-H)

Umsetzung dieser Lösung mit $AgBF_4$ brachte kein interpretierbares Ergebnis.

Umsetzung von 7,8-Diazatetracyclo(4.4.0.0^{2,4}.0^{3,5})nona-7-en
84a mit Enneacarbonyl



Eine Mischung von 1 g (8.3 mmol) 7,8-Diazatetracyclo(4.4.0.0^{2,4}.0^{3,5})nona-7-en 84a und 6.0 g (16.6 mmol) Fe₂(CO)₉ in 50 ml abs. Benzol wird unter Argon 5 h zum Sieden erhitzt. Anschließend zieht man das Benzol im Vakuum ab und chromatographiert den dunklen Rückstand über Kieselgel mit Ether/Hexan (1:10) als Laufmittel. Die vorlaufende dunkelrote Zone ergibt nach Entfernen des Laufmittels einen dunkelroten Feststoff, der aus Hexan als dunkelrangerfarbene Nadeln kristallisiert.

Ausbeute: 1.5 g (45 % d. Th.)

Fp = 86 - 89°C

¹H-NMR: (250 MHz, CDCl₃, TMS)

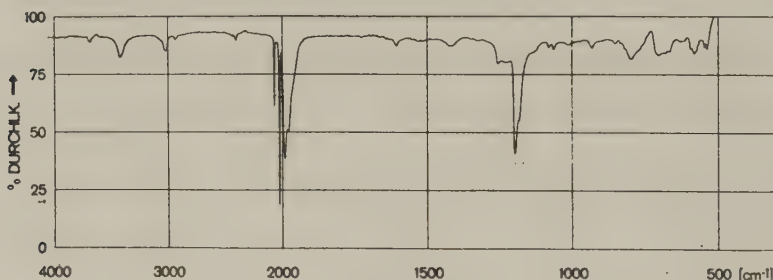
δ(ppm)	=	2.19	(m; 3-H, 4-H)	(2.0)
		2.35	(m, 2-H, 5-H)	(2.0)
		3.05	(s, 9-H, J _{9,9} = 10 Hz)	(1.0)
		3.61	(m, 1-H, 9-H, J _{9,9} = 10 Hz)	(2.0)
		4.04	(d, breit, 6-H, J _{1,6} = 7.5 Hz)	(1.0)

^{13}C -NMR: (22.6 MHz, CDCl_3 , TMS-Spur)

δ (ppm)	=	5.66	(s, C-3 o.	("off-res."	dublett)
		10.43	C-4)	("off-res."	dublett)
		39.31	(s, C-2 o.	("off-res."	dublett)
		40.93	C-5)	("off-res."	dublett)
		59.56	(s, C-1 o.	("off-res."	multipllett)
		60.69	C-9		
		73.91	(s, C-6)	("off-res."	dublett)

IR (CHCl_3) (Abb. 43): 2063 cm^{-1} , 2018 cm^{-1} , 1987 cm^{-1} ,
 1976 cm^{-1} (C=O)

Abb. 43:



MS (70 eV):

$m/e = 400$ (4 %, M^+); 372 (32 %, $\text{M}^+ - \text{CO}$), 344 (9 %, $\text{M}^+ - 2\text{CO}$);
 316 (27 %, $\text{M}^+ - 3\text{CO}$); 288 (15 %, $\text{M}^+ - 4\text{CO}$); 260 (12 %, $\text{M}^+ - 5\text{CO}$); 232 (34 %, $\text{M}^+ - 6\text{CO}$), 204 (100 %, $\text{M}^+ - 6\text{CO}, -\text{N}_2$)

Analyse:

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{Fe}_2\text{N}_2\text{O}_6$: Ber. 399.9078, Gef. 399.9105 (MS)

Versuche der katalytischen Öffnung in 27

Versuche der Umlagerung mit AgBF_4 , AgClO_4 und einem Eutektikumgemisch (siehe Seite 236) blieben ohne Erfolg.

Literatur:

- 1) T.L. Gilchrist, R.C. Storr, Organic Reactions and Orbital Symmetry, Cambridge at the University Press, 1972
- 2) R.B. Woodward, R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie, Verlag Chemie Weinheim, Bergstr., 1970
- 3) E. Vogel, Liebigs Ann. Chem. 615, 14 (1958)
R. Criegee, K. Noll, Liebigs Ann. Chem. 627, 1 (1959)
- 4) F.-G. Klärner, Habilitation Bochum 1974
- 5) E.W. Schlag, B.S. Rabinowitch,
J. Ann. Chem. Soc. 1960, 82, 5996
- 6) J.A. Berson, Accounts Chem. Res. 1, 152 (1968)
J.A. Berson, M.R. Willcott, III, J. Am. Chem. Soc. 1966, 88, 2494
J.A. Berson, M.R. Willcott, III, J. Am. Chem. Soc. 1965, 87, 2751
- 7) F.-G. Klärner, Angew. Chem. 86, 270 (1974)
F.-G. Klärner, S. Yaslak, M. Wette,
Chem. Ber. 110, 107 (1974)
S. Yaslak, Dissertation Bochum 1978
B. Brassel, Diplomarbeit Bochum 1979
- 8) M. Martin, Dissertation Köln 1968
- 9) W.R. Roth, M. Martin, Tetrahedron Lett. 1967, 3865
- 10) W.R. Roth, M. Biermann, G. Erker, K. Jelich,
Chem. Ber. 113, 586 (1980)
W.R. Roth, G. Erker, Angew. Chem. 85, 510 (1973)
- 11) C.S. Nelson, Science 136, 296 (1962)
J.S. Ogden, J.J. Turner, Chem. Brit. 7, 186 (1971)
G.L. Closs, S.L. Buchwalter, J. Am. Chem. Soc. 1979, 101, 468

- 12) H. Tanida, S. Teratake, Y. Hata, M. Watanabe,
Tetrahedron Lett. 1969, 5345
- 13) W. Grimme, H.G. Köser, Y. Am. Chem. Soc. 1981, 103, 5919
- 14) M. Christl, G. Freitag, G. Brüntrup,
Chem. Ber. 111, 2307 (1978)
- 15) M. Christl, G. Freitag, G. Brüntrup,
Chem. Ber. 111, 2320 (1978)
- 16) J.P. Chesick, J. Am. Chem. Soc. 1962, 84, 3250
- 17) M.J. Goldstein, M.S. Benzon, J. Am. Chem. Soc. 1972,
94, 5119, M.J. Goldstein, M.S. Benzon, J. Am. Chem.
Soc. 1972, 94, 7147, M.J. Goldstein, M.S. Benzon,
J. Am. Chem. Soc. 1972, 94, 7149
- 18) M.L. Halberstadt, J.P. Chesick, J. Am. Chem. Soc. 1962,
84, 2688, C. Steel, R. Zand, P. Murwitz, S.G. Cohen,
J. Am. Chem. Soc. 1964, 86, 679
- 19) J.A. Berson, W. Bauer, M.M. Campbell,
J. Am. Chem. Soc. 1970, 92, 7515
- 20) P. Lahr, Dissertation Bochum 1971
- 21) R. Criegee, A. Rimmelin, Chem. Ber. 90, 414 (1957)
- 22) M. Martin, W.R. Roth, Chem. Ber. 102, 811 (1969)
- 23) R.C. Cookson, S.S.H. Golan, J.D.R. Stevens,
Tetrahedron Lett. 1962, 615
- 24) Der Fehler bezieht sich auf eine Vertrauensgrenze von 95 %
- 25) H. Günther, NMR-Spektroskopie,
Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973, S. 106ff
- 26) W. Kirmse, H. Jendralla, Chem. Ber. 111, 1857 (1978)
- 27) W. Kirmse, H. Jendralla, Chem. Ber. 111, 1873 (1978)
- 28) H. Hart, M. Suzuki, Tetrahedron Lett. 1975, 3447,
P.E. Eaton, K. Lin, J. Am. Chem. Soc. 1965, 87, 2052
- 29) Y. Inoue, T. Ueoka, T. Kuroda, T. Hakuski,
J.C.S. Chem. Comm. 1981, 1031

- 30) St.N. Deming, St.L. Morgan, Anal. Chem. 45, 278A (1973),
Die Rechnung wurde von Prof. Dr. W.R. Roth durchgeführt
- 31) A.C. Cope, R.M. Pike, C.F. Spencer,
J. Am. Chem. Soc. 1953, 75, 3212
- 32) W.R. Roth, M. Martin, Liebigs Ann. Chem. 702, 1 (1967)
- 33) W.R. Roth, M. Martin, Tetrahedron Lett. 1967, 4695
- 34) M.H. Chang, D.A. Dougherty, J. Org. Chem. 46, 4092 (1981)
- 35) R.L. Amey, Br.E. Smart, J. Org. Chem. 46, 4090 (1981)
- 36) J.C. Davis jr., Th.V. van Auken,
J. Am. Chem. Soc. 1965, 87, 3900
- 37) M.H. Chang, D.A. Dougherty, J. Am. Chem. Soc. 1982,
104, 1131
- 38) P.S. Engel, Chem. Rev. 80, 99 (1980)
- 39) W.R. Roth, F.-G. Klärner, W. Grimme, H.G. Köser,
R. Busch, B. Muskulus, R. Breuckmann, B.P. Scholz,
H.-W. Lennartz, Stereochemie der Bicyclo(2.1.0)
pentan-Ringöffnungs; Thermolyse von Tricyclo(3.2.0.0^{2,4})
heptan-Derivaten, eingereicht an Chemische Berichte 1982
- 40) W.R. Roth, R. Breuckmann in Lit. 39)
- 41) J.M. Brown, B.T. Golding, J.J. Stofko, Jr.,
J.C.S. Chem. Comm. 1973, 319
- 42) MM2-Kraftfeld: N.L. Allinger, J. Am. Chem. Soc. 1977,
99, 8127; Die Rechnungen wurden von Prof. Dr. W.R. Roth
durchgeführt
- 43) siehe auch: O. Ermer, Aspekte von Kraftfeldrechnungen,
S. 191ff., Wolfgang Bauer Verlag, München 1981
- 44) R. Walsh, H.-D. Martin, M. Kunze, A. Oftring,
H.-D. Beckhaus, J.C.S. Perkin II 1981, 1076
- 45) A.A. Frost, R.G. Pearson, Kinetik und Mechanismen
homogener chemischer Reaktionen, S. 154ff,
Verlag Chemie GmbH Weinheim/Bergstr. 1964

- 46) E.L. Allred, J.C. Hinshaw, A.L. Johnson,
J. Am. Chem. Soc. 1969, 91, 3382
- 47) W.R. Roth, H.-W. Lennartz in Lit. 39)
- 48) K.W. Wiberg, R.A. Fenoglio, J. Am. Chem. Soc. 1968,
90, 3395; P.v.R. Schleyer, J.E. Williams, K.B. Blanchard,
J. Am. Chem. Soc. 1970, 92, 2377
- 49) W. Grimme, H.G. Köser, R. Busch in Lit. 39)
- 50) W.R. Roth, B.P. Scholz, R. Breuckmann in Lit. 39)
- 51) L.A. Paquette, L.M. Leichter, J. Am. Chem. Soc. 1971,
93, 4922, ibid. 1971, 93, 5128; L.A. Paquette,
L.M. Leichter, J. Org. Chem. 39, 461 (1974)
- 52) Differenz aus Bildungsenthalpie $\Delta H_f^0(g) = 47.7$ kcal/mol
und Erwartungswert $\Delta H_f^0(g) = 14.3$ kcal/mol aus W.R. Roth,
M. Biermann, H. Decker, R. Jochems, C. Mosselman,
H. Hermann, Chem. Ber. 111, 3892 (1978) und S.W. Benson,
Thermochemical Kinetics, 2. Aufl., J. Wiley & Sons,
New York 1976
- 53) G.L. Closs, P.E. Pfeffer, J. Am. Chem. Soc. 1968, 90, 2452
- 54) M. Christl, U. Heinemann, W. Kristof,
J. Am. Chem. Soc. 1975, 97, 2299
- 55) G. Erker, Dissertation Bochum 1973; M.J. Goldstein,
R.S. Leight, M.S. Lipton, J. Am. Chem. Soc. 1976, 98, 5717
- 56) J.J. Katz, E.J. Wang, N. Acton,
J. Am. Chem. Soc. 1971, 93, 3782
- 57) M. Christl, G. Brüntrup, Angew. Chem. 86, 197 (1974)
- 58) G.N. Cowell, A. Ledwith, Quart. Rev. 24, 119 (1970)
- 59) M. Christl, Angew. Chem. 93, 515 (1981)
- 60) W. Rüngeler, Dissertation Bochum 1981
- 61) B. Muskulus, Diplomarbeit Bochum 1978
- 62) M. Christl, Angew. Chem. 85, 666 (1973)
- 63) W. Lenz, Diplomarbeit Bochum 1976

- 64) R. Steppuhn, Dissertation Bochum 1982
- 65) W. Grimme, L. Schumachers, W.R. Roth, R. Breuckmann,
Chem. Ber. 114, 3197 (1981);
W.R. Roth, B.P. Scholz, Chem. Ber. 115, 1197 (1982)
- 66) A.C. Cope, B.A. Pawson, J. Am. Chem. Soc. 1965, 87, 3649
- 67) R.J. Roth, Th.J. Katz, J. Am. Chem. Soc. 1972, 94, 4770;
R.J. Roth, Th.J. Katz, J. Org. Chem. 45, 961 (1980);
T.J. Katz, N. Acton, J. Am. Chem. Soc. 1973, 95, 2738
- 68) K.G. Bishop, III, Chem. Rev. 76, 461 (1976)
- 69) Organikum, VEB Wissenschaft, Berlin 1972
- 70) E. Chamot, A.K. Sharma, L.A. Paquette,
Tetrahedron Lett. 1978, 1963
- 71) P.B. Condit, R.G. Bergmann, Chem. Comm. 1971, 4;
M. Schneider, A. Erben, J. Merz, Chem. Ber. 108,
1271 (1975); Th.C. Clarke, L.A. Wendling, R.G. Bergman,
J. Am. Chem. Soc. 1977, 99, 2740
- 72) R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 604 (1963)
- 73) D.H. White, P.B. Condit, R.G. Bergman,
J. Am. Chem. Soc. 1972, 94, 1348
- 74) W.R. Roth, H.-W. Lennartz, persönliche Mitteilung
- 75) The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Volume 22,
S. 177, Interscience Publishers a Division of
John Wiley and Sons, New-York-London-Sydney 1967
- 76) J. Meinwald et al., J. Org. Chem. 39, 3461 (1974)
- 77) P.G. Gassmann, Th. J. Atkins, J. Am. Chem. Soc. 1972,
94, 7748
- 78) L.T. Scott, M. Jones jr., Chem. Rev. 72, 181 (1972)
- 79) A. de Meijere, Tetrahedron Lett. 1974, 1845
- 80) Privatmitteilung, F.-G. Klärner
- 81) J.F.M. Oth, H. Olsen, J.R. Snyder,
J. Am. Chem. Soc. 1977, 99, 8505

- 82) F.D. Greene, S.S. Hecht, J. Org. Chem. 35, 2482 (1970)
- 83) J.B. Stothers, Carbon-13 NMR Spectroscopy, Academic Press New York, 1972; G.C. Levy, G.L. Nelson, Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists, Wiley Interscience, 1972
- 84) L.A. Paquette, J. Am. Chem. Soc. 1970, 92, 5765; R. Askani, Tetrahedron Lett. 1970, 3349
- 85) P. Eilbracht, Habilitation Darmstadt 1978
- 86) F. Adamsky, Dissertation Bochum 1981
- 87) V. Glock, Diplomarbeit Bochum 1981
- 88) J.E. Baldwin, Br.M. Broline, J. Am. Chem. Soc. 1982, 104, 2857

L e b e n s l a u f

Name : Bernd Muskulus

Geboren : 16. März 1953 in Wanne-Eickel

Eltern : Walter Muskulus, Amtmann
Ingeborg, geb. Wieczorrek, Hausfrau

Schulbildung: 1959 - 1963 Ev. Volksschule in Wanne-Eickel
1963 - 1970 Städtisches Jungengymnasium
in Wanne-Eickel
19. Januar 1970 Wechsel zum Städtischen
Gymnasium in Wattenscheid
24. Mai 1972 Abitur

Studium : WS 1972/73 Beginn des Chemiestudiums an
der Ruhr-Universität Bochum
7. Mai 1975 Diplom-Vorprüfung
1977 - 1978 Diplomarbeit
12. Dezember 1978 Diplom
Jan. 1979 - Anfertigung der Doktorarbeit
Sept. 1982 am Institut für Organische
Chemie I der Ruhr-Universität
Bochum unter Leitung von
Herrn Prof. Dr. F.-G. Klärner
seit 1977 stud. Hilfskraft
seit 1981 wiss. Hilfskraft

Druck und Verarbeitung: copy shop, darmstadt, tel. 21353